

02910.000079



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
KATSUHISA YAMAZAKI ET AL. ) Examiner: Not Yet Assigned  
Application No.: 10/660,638 ) Group Art Unit: NYA  
Filed: September 12, 2003 )  
For: DEVELOPER ) October 31, 2003

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

In support of Applicant's claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of the following foreign application:

2002-266197, filed September 12, 2002

Applicant's undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

\_\_\_\_\_  
Attorney for Applicants

Registration No. 24947

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3800  
Facsimile: (212) 218-2200

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日      2002年 9月12日  
Date of Application:

出願番号      特願2002-266197  
Application Number:  
[ST. 10/C] : [JP2002-266197]

出願人      キヤノン株式会社  
Applicant(s):

2003年10月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫

【書類名】 特許願  
【整理番号】 4795014  
【提出日】 平成14年 9月12日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03G 9/08  
【発明の名称】 現像剤  
【請求項の数】 18  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
【氏名】 山崎 克久  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
【氏名】 瀧口 剛  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
【氏名】 平塚 香織  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
【氏名】 柏谷 貴重  
【特許出願人】  
【識別番号】 000001007  
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

**【代理人】**

【識別番号】 100096828

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

**【選任した代理人】**

【識別番号】 100059410

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 豊田 善雄

【電話番号】 03-3501-2138

**【選任した代理人】**

【識別番号】 100110870

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 山口 芳広

【電話番号】 03-3501-2138

**【手数料の表示】**

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

**【提出物件の目録】**

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 現像剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粉末と導電性微粉末とを少なくとも有する現像剤において、

該導電性微粉末粒径  $D_a$  と無機微粉末の粒径  $D_b$  が下記式（1）を満足し、

$$D_a \geq 10 D_b \quad (1)$$

導電性微粉末の遊離率  $a$  と無機微粉末の遊離率  $b$  とが

$$\text{遊離率 } b < \text{遊離率 } a$$

を満足することを特徴とする現像剤。

【請求項 2】 該現像剤のメタノール／水混合溶媒に対する濡れ性を 780 nm の波長光の透過率で測定した場合、透過率が 80 % のときのメタノール濃度が 35 ~ 80 体積 % の範囲内であることを特徴とする請求項 1 に記載の現像剤。

【請求項 3】 該現像剤のメタノール／水混合溶媒に対する濡れ性を 780 nm の波長光の透過率で測定した場合、透過率が 10 % のときのメタノール濃度が 40 ~ 85 体積 % の範囲内であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の現像剤。

【請求項 4】 該現像剤のメタノール／水混合溶媒に対する濡れ性を 780 nm の波長光の透過率で測定した場合、透過率が 80 % のときのメタノール濃度を C80、また、透過率が 10 % のときのメタノール濃度を C10としたとき、下記式（2）を満足することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の現像剤。

$$0 < C10 - C80 \leq 10 \quad (2)$$

【請求項 5】 該導電性微粉末の遊離率  $a$  が 40 % ~ 95 % の範囲内であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 6】 該無機微粉末の遊離率  $b$  が 0.1 % ~ 5 % の範囲内であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の現像剤。

【請求項 7】 該導電性微粉末は凝集体として存在し、かつその平均粒子径  $D_a$  が 0.1 ~ 4 μm であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載

の現像剤。

**【請求項 8】** 該導電性微粉末表面がシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤から選ばれる少なくとも一種類の疎水化処理剤で疎水化処理されていることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の現像剤。

**【請求項 9】** 前記導電性微粉末の含有量が現像剤全体の 0.1 ~ 5.0 質量%であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の現像剤。

**【請求項 10】** 前記導電性微粉末は、抵抗が  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の現像剤。

**【請求項 11】** 前記導電性微粉末は、抵抗が  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の現像剤。

**【請求項 12】** 前記導電性微粉末は、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタンから選ばれる少なくとも一種の酸化物を含有していることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の現像剤。

**【請求項 13】** 前記無機微粉末は、含有量が現像剤全体の 0.1 ~ 3.0 質量%であることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の現像剤。

**【請求項 14】** 前記無機微粉末は、少なくともシリコーンオイルで処理されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の現像剤。

**【請求項 15】** 前記無機微粉末は、少なくともシラン化合物で処理されると同時に、又はその後にシリコーンオイルで処理されたものであることを特徴とする請求項 14 に記載の現像剤。

**【請求項 16】** 前記無機微粉末は、シリカ、酸化チタン及びアルミナから選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 15 のいずれかに記載の現像剤。

**【請求項 17】** 前記無機微粉末の平均粒子径  $D_b$  が  $4 \sim 80 \text{ nm}$  であることを特徴とする請求項 1 乃至 16 のいずれかに記載の現像剤。

**【請求項 18】** 該現像剤の重量平均粒径が  $3 \mu\text{m}$  以上  $12 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 17 のいずれかに記載の現像剤。

#### 【発明の詳細な説明】

**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、電子写真、静電荷像を顕像化するための画像形成方法及びトナージェットに使用される現像剤に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

従来、画像形成法としては、静電記録法、磁気記録法、トナージェット法など多数の方法が知られている。例えば、電子写真法は、一般には光導電性物質を利用した感光体などの像担持体の上に、種々の手段により電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行って可視像のトナー像とし、必要に応じて紙などの記録媒体にトナー像を転写した後、熱・圧力等により記録媒体上にトナー画像を定着して画像を得るものである。

**【0003】**

こういった方法では一般に、転写後に像担持体上に記録媒体に転写せずに残余したトナーが、種々の方法でクリーニングされ廃トナーとして廃トナー容器に蓄えられるクリーニング工程を経て、上述の工程が繰り返される画像形成法が用いられてきた。

**【0004】**

これに対し、廃トナーでのないシステムとして、現像同時クリーニング又はクリーナレスと呼ばれる技術も提案されている。このクリーナレスに関連する技術の開示を行っているものに特許文献1～8等があるが、詳細かつ具体的なシステム全体の構成については言及されていない。

**【0005】**

本質的にクリーニング装置を有さない現像同時クリーニングでは、像担持体表面をトナー及びトナー担持体により擦る構成が必須とされてきたため、好ましく適用される現像方法として、トナー或いはトナーが像担持体に接触する接触現像方法が多く検討されてきた。これは、現像手段において転写残トナーを回収するために、トナー或いはトナーが像担持体に接触し、擦る構成が有利であると考えられるためである。しかしながら、接触現像方法を適用した現像同時クリーニン

グ又はクリーナレスプロセスでは、長期間使用によるトナー劣化、トナー担持体表面劣化、像担持体表面劣化又は磨耗等を引き起こし、耐久特性に対して充分な解決がなされていない。

#### 【0006】

対して、接触現像系のみならず非接触現像系での現像同時クリーニングも可能とし、さらにオゾンなどの活性イオンが発生せず環境的に好ましい新しい技術として、直接注入帯電機構が提案されている。

#### 【0007】

この直接注入帯電機構について簡単に説明する。

#### 【0008】

直接注入帯電機構とは、接触帯電部材から被帯電体に直接に電荷が注入されることで被帯電体表面が帯電する機構である。直接帯電、あるいは注入帯電、あるいは電荷注入帯電とも称される。より詳しくは、中抵抗の接触帯電部材が被帯電体表面に接触して、放電現象を介さずに、つまり放電を基本的に用いないで被帯電体表面に直接電荷注入を行うものである。よって、接触帯電部材への印加電圧が放電閾値以下の印加電圧であっても、被帯電体を印加電圧相当の電位に帯電することができる。この帯電系はイオンの発生を伴わないため放電生成物による弊害は生じない。但し、直接注入帯電であるため、接触帯電部材の被帯電体への接触点数及び接触面積が帯電性に大きく効いてくる。そこでより高い頻度で被帯電体に接触する構成をとるため、接触帯電部材へより密な接触点を持たせる、被帯電体との接触時間を長く維持する等の構成が必要となる。

#### 【0009】

そのうち帯電部材と被帯電体との接触点の密度を大きくする手法としては、帯電部材と被帯電体、いわゆる像担持体との当接部に導電性を有する帯電促進粒子を存在させ、高効率な注入帯電性を確保する方法が提案されている。

#### 【0010】

例えば、特許文献9において、トナー粒子及びトナー粒径の1/2以下の粒径を有する導電性を有する帯電促進粒子を含む現像剤を直接注入帯電機構を用いた現像兼クリーニング画像形成方法に適用した画像形成装置が開示されている。こ

の提案によると、放電生成物を生ずることなく、廃トナー量を大幅に減らすことが可能な、低成本で小型化に有利な現像兼クリーニング画像形成装置が得られ、帯電不良、画像露光の遮光或いは拡散を生じない良好な画像が得られる。

#### 【0011】

更にまた、特許文献10によれば、トナーに導電性微粒子を外部添加し、少なくとも可撓性の接触帯電部材と像担持体との当接部に前記トナー中に含有の導電性微粒子が、現像工程で像担持体に付着し転写工程の後も像担持体上に残留し持ち運ばれて介在していることで、帯電不良、画像露光の遮光を生じない良好な画像が得られる現像兼クリーニング画像形成装置が開示されている。

#### 【0012】

また、特許文献11においては、トナー粒径の1/50～1/2の粒径を有する導電性微粒子を含む現像剤を直接注入帶電機構を用いた現像兼クリーニング画像形成方法に適用し導電性微粒子に転写促進効果を持たせた画像形成装置が開示されている。

#### 【0013】

更に、特許文献12では、導電性微粒子の粒径を構成画素1画素の大きさ以下とすること、及び、より良好な帯電均一性を得るために導電性微粉末の粒径を10 nm～50 μmとすることが記載されている。

#### 【0014】

特許文献13では、人の視覚特性を考慮して帯電不良部の画像への影響を視覚的に認識されにくい状態するために導電性微粒子を約5 μm以下、好ましくは20 nm～5 μmとすることが記載されている。

#### 【0015】

更に、特許文献14によれば、導電性微粒子の粒径をトナー粒径以下とすることで、現像時にトナーの現像を阻害する、あるいは現像バイアスが導電性微粒子を介してリークすることを防止し画像の欠陥をなくすことができること、及び導電性微粒子の粒径を0.1 μmより大きく設定することにより、像担持体に導電性微粒子が埋め込まれ露光光を遮光する弊害も解決し、優れた画像記録を実現する直接注入帶電機構を用いた現像兼クリーニング画像形成方法が記載されている

。

### 【0016】

また、特許文献15においては、導電性微粉末を含有する現像剤の粒度分布を厳密に制御し、直接注入帶電性のみならず画像特性も改良する技術が開示されている。

### 【0017】

一方、外部添加剤として導電性微粉末を添加する方法は数多く提案されている。例えば、導電性微粉末としてのカーボンブラックは、トナーに導電性を付与するため、或いはトナーの過剰な帯電を抑制しトリボ分布を均一化させるため等の目的で、トナー表面に付着或いは固着するための外部添加剤として用いることが広く知られている。また、特許文献16～18では、高抵抗磁性トナーにそれぞれ酸化スズ、酸化亜鉛、酸化チタンの導電性微粉末を外部添加することが開示されている。また、特許文献19では、高抵抗磁性トナーに酸化鉄、鉄粉、フェライトの如き導電性磁性粉末を添加し、導電性磁性粉末に磁性トナーへの電荷誘導を促進させることで現像性と転写性を両立するトナーが提案されている。更に、特許文献20～23では、トナーにグラファイト、マグнетイト、ポリピロール導電性粉末、ポリアニリン導電性粉末を添加することが開示されているほか、多種多様な導電性微粉末をトナーに添加することが知られている。

### 【0018】

一方で、2種類の外部添加剤を添加する技術も多数開示されている。特許文献24～26では粒径の異なる2種類の外部添加剤を添加することで、トナーの耐久安定性や流動性を向上させる技術が提案されている。しかしながら、接触現像方法を適用した現像同時クリーニング又はクリーナレスプロセスにおける、長期間使用によるトナー劣化、トナー担持体表面劣化、像担持体表面劣化又は磨耗等の耐久特性に対しては充分な解決がなされているとはいはず、改良の余地がある。

### 【0019】

さらに、特許文献27～31においては、導電性微粉末の好ましい粒径についてはある程度記載されているものの、粒度分布あるいは構成要素については記載

されておらず、常に安定な性能を得るために更なる改良の余地がある。

#### 【0020】

特許文献32についても、常に十分な性能を得られるとは限らず、これまでとは別の尺度での材料の見方が必要であり、やはり改良の余地がある。

#### 【0021】

また、これらの提案はいずれも帯電部材の表面が汚染されていないことを前提に記載されているものであり、様々なパターンの印字あるいは突発異常による本体停止などに起因して帯電部材が汚染されてしまうことは避けがたい現実であることを考えると、ある程度の帯電部材の汚染にも耐えうる直接注入帯電機構を早急に提案する必要がある。

#### 【0022】

これらに対し、特許文献33においては、画像記録時に転写残トナーによって汚染される帯電部材に、非画像記録時に交流電圧を印加することにより汚染トナーを感光体表面に排除し、良好な帯電性を維持する画像記録装置が提案されている。

#### 【0023】

しかしながらこの技術もまた、転写残トナーによる帯電部材表面の汚染レベルを低く抑え、良好な帯電性を維持する発想のものであり、通常ではない使用状況において帯電部材表面が汚染されてしまった場合には、画質が大きく損なわれ、場合によってはプリンタ本体の故障にもつながる恐れもある。

#### 【0024】

また、トナーに外部添加剤として導電性微粒子を添加し、画像特性を改良する場合、主に平均粒径に着目して添加剤が選択されることが多い。しかしながら、トナー粒子とこれらの導電性微粒子との相互作用を顧みると、両者の接触点の密度が実は大きな意味を持ち、直接注入帯電機構の場合と同様に、画像特性に多大な影響を及ぼすことは容易に類推されるが、この点に関し詳しく検討された例は数少ない。

#### 【0025】

##### 【特許文献1】

特開昭59-133573号公報

【特許文献2】

特開昭62-203182号公報

【特許文献3】

特開昭63-133179号公報

【特許文献4】

特開昭64-20587号公報

【特許文献5】

特開平2-302772号公報

【特許文献6】

特開平5-2289号公報

【特許文献7】

特開平5-53482号公報

【特許文献8】

特開平5-61383号公報

【特許文献9】

特開平10-307456号公報

【特許文献10】

特開平10-307456号公報

【特許文献11】

特開平10-307421号公報

【特許文献12】

特開平10-307455号公報

【特許文献13】

特開平10-307457号公報

【特許文献14】

特開平10-307458号公報

【特許文献15】

特開2001-235891号公報

**【特許文献 16】**

特開昭57-151952号公報

**【特許文献 17】**

特開昭59-168458号公報

**【特許文献 18】**

特開昭60-69660号公報

**【特許文献 19】**

特開昭56-142540号公報

**【特許文献 20】**

特開昭61-275864号公報

**【特許文献 21】**

特開昭62-258472号公報

**【特許文献 22】**

、特開昭61-141452号公報

**【特許文献 23】**

特開平02-120865号公報

**【特許文献 24】**

特開平2-45188号公報

**【特許文献 25】**

特許第2893147号公報

**【特許文献 26】**

特許第2754618号公報

**【特許文献 27】**

特開平10-307456号公報

**【特許文献 28】**

特開平10-307421号公報

**【特許文献 29】**

特開平10-307455号公報

**【特許文献 30】**

特開平10-307457号公報

**【特許文献31】**

特開平10-307458号公報

**【特許文献32】**

特開2001-235891号公報

**【特許文献33】**

特開平11-149205号公報

**【0026】**

**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、現像剤の長期にわたる繰り返し使用においても、帯電不良を生じず良好な画像を得られる現像剤を提供することにある。また、接触帯電工程を含む画像形成方法に使用した場合に、オゾンなどの放電生成物の生成が実質的になく、低い印加電圧で均一な像担持体の帯電が得られる直接注入帯電機構を用いた一様帯電を簡易な構成で均一に行うことができる現像剤を提供することにある。

**【0027】**

**【課題を解決するための手段】**

本発明者は上記課題を解決するために、現像剤を以下の構成をとした。

**【0028】**

即ち本発明は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粉末と導電性微粉末とを少なくとも有する現像剤において、

該導電性微粉末粒径D<sub>a</sub>と無機微粉末の粒径D<sub>b</sub>が下記式（1）を満足し、

$$D_a \geq 10 D_b \quad (1)$$

導電性微粉末の遊離率aと無機微粉末の遊離率bとが

遊離率b < 遊離率a

を満足することを特徴とする。

**【0029】**

また、本発明は、該現像剤のメタノール／水混合溶媒に対する濡れ性を780nmの波長光の透過率で測定した場合、透過率が80%のときのメタノール濃度

が35～80体積%の範囲内であることが好ましい。

#### 【0030】

また、本発明は、該現像剤のメタノール／水混合溶媒に対する濡れ性を780nmの波長光の透過率で測定した場合、透過率が10%のときのメタノール濃度が40～85体積%の範囲内であることが好ましい。

#### 【0031】

また、本発明は、該現像剤のメタノール／水混合溶媒に対する濡れ性を780nmの波長光の透過率で測定した場合、透過率が80%のときのメタノール濃度をC80、また、透過率が10%のときのメタノール濃度をC10としたとき、下記式(2)の範囲内であることが好ましい。

$$0 < C10 - C80 \leq 10 \quad (2)$$

#### 【0032】

また、本発明は、該導電性微粉末の遊離率aが40%～95%の範囲内であることが好ましい。

#### 【0033】

また、本発明は、該無機微粉末の遊離率bが0.1%～5%の範囲内であることが好ましい。

#### 【0034】

また、本発明は、該導電性微粉末は凝集体として存在し、かつその平均粒子径が0.1～4μmであることが好ましい。

#### 【0035】

また、本発明は、該導電性微粉末表面がシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤から選ばれる少なくとも一種類の疎水化処理剤で疎水化処理されていることが好ましい。

#### 【0036】

また、本発明は、導電性微粉末の含有量が現像剤全体の0.1～5.0質量%であることが好ましい。

#### 【0037】

また、本発明は、導電性微粉末の抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。

#### 【0038】

また、本発明は、導電性微粉末が酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタンから選ばれる少なくとも一種の酸化物を含有していることが好ましい。

#### 【0039】

また、本発明は、無機微粉末の含有量が現像剤全体の0.1～3.0質量%であることが好ましい。

#### 【0040】

また、本発明は、無機微粉末が、少なくともシリコーンオイルで処理されたものであることが好ましい。

#### 【0041】

また、本発明は、無機微粉末が少なくともシラン化合物で処理されると同時に、又はその後にシリコーンオイルで処理されたものであることが好ましい。

#### 【0042】

また、本発明は、無機微粉末がシリカ、酸化チタン及びアルミナから選ばれる少なくとも一種を含有することが好ましい。

#### 【0043】

また、本発明は、現像剤の重量平均粒径が $3 \mu\text{m}$ 以上 $12 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

#### 【0044】

#### 【発明の実施の形態】

本発明者らは、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粉末と導電性微粉末とを少なくとも有する現像剤において、その粒径に特定の関係を有する無機微粉末と導電性微粉末の現像剤からの遊離率を制御することで、接触帯電工程を含む画像形成方法に使用した場合に、オゾンなどの放電生成物の生成が実質的になく、低い印加電圧で均一な像担持体の帯電が得られる直接注入帯電機構を用いた一様帯電を、簡易な構成で均一に行うことができ、現像剤の長期にわたる繰り返し使用においても、帯電不良を生じず良好な画像を得られる

ことを見出した。

#### 【0045】

また、本発明の現像剤を上記画像形成方法に用いることによって、転写残或いはカブリとして接触帶電部材に付着又は混入するトナー粒子を減少させ、かつ接触帶電部材への導電性微粉末の供給を促進することができ、一様帶電性を向上させ、グラフィック画像のハーフトーンまできめ細かに再現できる高画質な接触帶電による画像形成方法が可能となる。

#### 【0046】

また、本発明の現像剤は、現像兼クリーニング工程を含む画像形成方法に用いる場合に、転写残トナーの回収不良や一様帶電又は潜像形成の阻害による画像不良を生じず、廃トナー量を大幅に減らすことが可能な、低コストで小型化に有利な現像兼クリーニング画像形成方法が可能となる。さらに、本発明の現像剤によって、感光体の摩耗を低減し、耐久性に優れた現像兼クリーニング画像形成方法が可能となる。

#### 【0047】

本発明の現像剤は、現像剤に含まれる導電性微粉末の遊離率  $a$  と無機微粉末の遊離率  $b$  とが

$$\text{遊離率 } b < \text{遊離率 } a$$

を満足することを特徴とする。

#### 【0048】

以下に上記特徴を有する現像剤について、画像形成時における挙動とともに簡単に説明する。

#### 【0049】

本発明の現像剤は、結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粉末と導電性微粉末とを少なくとも有する現像剤において、その粒径に特定の関係を有する無機微粉末と導電性微粉末が特定の遊離率を有していることを特徴とする。現像剤が有する導電性微粉末は、像担持体に形成された静電潜像が現像される際に、トナー粒子とともに適当量が現像剤担持体から像担持体に移行する。静電潜像が現像されることにより像担持体上に形成されたトナー画像は、転

写工程において紙などの転写材に転移する。このとき、像担持体上の導電性微粉末も一部は転写材に付着するが、残りは像担持体上に付着保持されて残留する。

#### 【0050】

像担持体上に繰り返して作像が行われる場合、転写工程と帯電工程との間で行われる公知のクリーニング工程、すなわち像担持体上に付着保持されて残留した現像剤成分を像担持体上から取り除く工程を持たない画像形成方法では、転写後の像担持体表面に残存したトナー粒子（以下、これを「転写残トナー粒子」という）及び上記残存した導電性微粉末は、像担持体において像を担持する面（以下、これを「像担持面」という）の移動に伴って帯電部に持ち運ばれる。

#### 【0051】

像担持体の帯電に接触帯電部材を用いる場合は、導電性微粉末は像担持体と接触帯電部材とが接触して形成するニップ部である帯電部に持ち運ばれ、接触帯電部材に付着・混入する。したがって、上記のニップ部に導電性微粉末が介在した状態で像担持体の接触帯電が行われる。

#### 【0052】

導電性微粉末を接触帯電部材に付着・混入させ、帯電部に導電性微粉末が介在することにより、転写残トナー粒子の付着・混入により接触帯電部材が汚染されるにも拘わらず、接触帯電部材の抵抗を維持できるため、接触帯電部材による像担持体の帯電を良好に行うことができる。接触帯電部材の帯電部に十分な量の導電性微粉末が介在しない場合には、転写残トナー粒子の接触帯電部材への付着・混入による像担持体の帯電の低下が容易に起こり、画像汚れを生じやすい。

#### 【0053】

更に、像担持体と接触帯電部材とが接触して形成するニップ部に導電性微粉末を積極的に持ち運ぶことにより、接触帯電部材の像担持体への緻密な接触性と接触抵抗を維持できるため、接触帯電部材による像担持体の直接注入帯電を良好に行わせることができる。

#### 【0054】

転写残トナー粒子は、帯電部を通過し、又は接触帯電部材から徐々に像担持体上に吐き出され、像担持面の移動に伴って現像部に至る。ここで現像兼クリーニ

ング工程を含む画像形成方法では、現像工程において現像兼クリーニング、すなわち転写残トナー粒子の回収が行われる。また、転写工程の後に像担持体上に付着保持されて残留する導電性微粉末も、転写残トナー粒子と同様に像担持面の移動に伴って現像部に至る。

#### 【0055】

すなわち、転写残トナー粒子とともに導電性微粉末が像担持体上に存在して、現像工程において転写残トナー粒子の回収が行われる。現像工程における転写残トナー粒子の回収が現像バイアス電界を利用して行われる場合には、転写残トナー粒子が現像バイアス電界によって回収されるのに対して、像担持体上の導電性微粉末は導電性であることで回収され難い。このため、導電性微粉末の一部は回収されるものの残りは像担持体上に付着保持されて残留する。

#### 【0056】

本発明者らの検討によれば、このように現像工程において回収され難い導電性微粉末が像担持体上に存在することで、像担持体上の転写残トナー粒子の回収性を向上させる効果が得られることが判明した。すなわち、像担持体上の導電性微粉末が像担持体上の転写残トナー粒子の回収助剤として働き、現像工程における転写残トナー粒子の回収をより確実なものとし、転写残トナー粒子の回収不良によるポジゴーストやカブリ等の画像欠陥を有効に防止することができる。

#### 【0057】

従来、現像剤に導電性微粉末を外部添加する目的の多くが、トナー粒子表面に導電性微粉末を付着させることにより、トナー粒子の摩擦帶電性を制御することで、トナー粒子から遊離或いは脱離する導電性微粉末は、現像剤特性の変化又は劣化、或いは像担持体の劣化を招く弊害として扱われてきた。

#### 【0058】

これに対し、本発明の現像剤では、導電性微粉末と無機微粉末の粒径を制御することで、無機微粉末を遊離させることなく導電性微粉末をトナー粒子表面から積極的に遊離させ、像担持体上に供給することによって上述の効果が得られる点、及び少なくとも転写工程後の像担持体上において転写残トナー粒子が少なくトナー粒子から遊離して像担持体上に残留する導電性微粉末の量が多いことで上述

の効果をより好ましく得られる点で、従来多く検討されてきた現像剤への導電性微粉末の外部添加とは異なる。すなわち本発明の現像剤は、接触帯電工程を含む画像形成方法、又は現像兼クリーニング工程を含む画像形成方法、又はこれらの工程の両方を含む画像形成方法において優れた効果を奏する。

#### 【0059】

本発明の現像剤は、導電性微粉末がトナー粒子表面から遊離し易く、導電性微粉末を転写後の像担持体上を経由して、像担持体と接触帯電部材とが接触して形成するニップ部である帶電部に持ち運び、介在させることにより像担持体の帶電性を向上させ、帶電不良の発生を防止し、安定して均一な一様帶電を可能とする。また、現像工程において導電性微粉末が像担持体上に存在することで、導電性微粉末が像担持体上の転写残トナー粒子の回収助剤として働き、現像工程における転写残トナー粒子の回収をより確実なものとし、転写残トナー粒子の回収不良によるポジゴーストやカブリ等の画像欠陥を有効に防止することができる。

#### 【0060】

本発明においては、トナー粒子表面に付着してトナー粒子と共に挙動する導電性微粉末（すなわちトナー粒子表面から遊離しない導電性微粉末）は、本発明の現像剤が効果として発現する像担持体の帶電性の促進及び現像兼クリーニング性能の向上に対して寄与しない。そのため、導電性微粉末が表面に強く付着したトナー粒子は、摩擦帶電性が低下し、現像性の低下、現像兼クリーニングでの転写残トナー粒子回収性の低下、及び転写性の低下によって転写残トナー量が増加することにより一様帶電又は潜像形成を阻害する等の原因となる。

#### 【0061】

本発明者らの、像担持体の帶電性促進効果及び現像兼クリーニング性に対する影響についての検討によれば、導電性微粉末及び無機微粉末のトナー粒子からの遊離状態、即ち、導電性微粉末の遊離率  $a$  及び無機微粉末の遊離率  $b$  を

$$\text{遊離率 } b < \text{遊離率 } a \quad (\text{より好ましくは } 20\% b < a)$$

を満足するように制御することがよい。このように、トナー粒子表面の導電性微粉末及び無機微粉末の遊離状態を制御することで、導電性微粉末が転写後の像担持体上を経由し、像担持体と接触帯電部材とが接触して形成するニップ部である

帯電部に持ち運ばれ、その導電性微粉末を介在することにより像担持体の帯電性を向上させ、帯電不良の発生を防止し、安定して均一な一様帯電を可能とする。また、現像工程において導電性微粉末が像担持体上に存在し、かつトナー粒子表面上に無機微粉末が適度に付着した状態であると、導電性微粉末が像担持体上の転写残トナー粒子の回収助剤として働くとともに、転写残トナー粒子の再帯電時の立ち上がりの速度が早くなるため、現像工程における転写残トナー粒子の回収をより確実なものとし、転写残トナー粒子の回収不良によるポジゴーストやカブリ等の画像欠陥を有効に防止することができる。

#### 【0062】

また、長期にわたり画像形成を繰り返しても、導電性微粉末が現像工程で新たに像担持面に移行し、また像担持面に残留した導電性微粉末とともに、像担持面の移動に伴い転写工程を経て帯電部に持ち運ばれ、帯電部に逐次に供給され続ける。しかも、トナー粒子中の無機微粉末の遊離量を制御しているために、長期にわたる画像形成においても現像剤の劣化が生じにくい。したがって、帯電部において導電性微粉末が脱落するなどして減少したり、導電性微粉末の一様帯電性促進能力が劣化した場合でも、帯電部に導電性微粉末が供給され続けるため、長期にわたる繰り返し使用においても、像担持体の帯電性の低下を防止し、良好な一様帯電が安定して維持されるとともに転写残トナー粒子の回収不良によるポジゴーストやカブリ等の画像欠陥を有効に防止することができる。

#### 【0063】

以上のように、トナー粒子表面の導電性微粉末及び無機微粉末の遊離状態を制御することで接触帯電部材への導電性微粉末の供給を促進することにより一様帯電性を向上させ、且つ、転写残トナーを効果的に回収することができるために、グラフィック画像のハーフトーンまできめ細かに再現できる高画質な接触帯電による画像形成方法が可能となる。

#### 【0064】

導電性微粉末及び無機微粉末のトナー粒子からの遊離状態、即ち、導電性微粉末の遊離率 a 及び無機微粉末の遊離率 b が

$$\text{遊離率 } b \geq \text{遊離率 } a$$

を満足した場合、導電性微粉末は無機微粉末に比べてトナー粒子表面に強固に付着し易く、無機微粉末はトナー粒子からの遊離量が多い状態になっていることを示している。そのため、現像工程で像担持面に導電性微粉末を十分には供給することができず、転写工程においてもトナー粒子表面から導電性微粉末が遊離しにくい。さらに、現像剤から無機微粉末が多く遊離しているために現像剤の帶電の立ち上がりが遅くなり、転写残のトナー粒子が増加してしまう。

#### 【0065】

このため、転写後の像担持体上に導電性微粉末を積極的に残留させ、帶電部に導電性微粉末を積極的に供給することが困難になるとともに、帶電部にトナー粒子が多く残留してしまうために像担持体の帶電性を低下させ画像不良を生じやすい。また、現像兼クリーニング工程においても、像担持体上に導電性微粉末を十分に供給することができず、転写残トナーの帶電の立ち上がりも遅いために転写残トナーの回収性を向上させる効果が得られず、逆に回収すべき転写残トナーを増大してしまうために、転写残トナー粒子の回収不良によるポジゴーストやカブリ等の画像欠陥を生じやすい。

#### 【0066】

また、本発明の現像剤における導電性微粉末のトナー粒子からの遊離率 $a$ は40～95%、より好ましくは50～95%がよい。遊離率 $a$ が40%より低い場合、現像工程で像担持面に導電性微粉末を十分には供給することができず、転写工程においてもトナー粒子表面から導電性微粉末が遊離しにくい。そのため、転写後の像担持体上に導電性微粉末を積極的に残留させ、帶電部に導電性微粉末を積極的に供給することが困難になるために像担持体の帶電性を低下させ画像不良を生じやすい。また、現像兼クリーニング工程においても、像担持体上に導電性微粉末を十分に供給することができず、転写残トナーの回収性を向上させる効果が得られないために、転写残トナー粒子の回収不良によるポジゴーストやカブリ等の画像欠陥を生じやすい。また、遊離率 $a$ が95%より高い場合、導電性微粉末がトナー粒子からほとんど遊離した状態にあるため、現像工程で像担持面に導電性微粉末を供給することはできるものの、長期にわたり画像形成が繰り返されていくとともに現像剤中の導電性微粉末の濃度が低下していき耐久後半に、帶電

部に導電性微粉末を積極的に供給することが困難になるとともに、帶電部にトナー粒子が多く残留してしまうために像担持体の帶電性を低下させ画像不良を生じやすい。また、現像兼クリーニング工程においても、像担持体上に導電性微粉末を十分に供給することができず、逆に回収すべき転写残トナーを増大してしまうために、転写残トナー粒子の回収不良によるポジゴーストやカブリ等の画像欠陥を生じやすい。

#### 【0067】

また、本発明の現像剤における無機微粉末のトナー粒子からの遊離率 $b$ は0.1～5%、より好ましくは0.1～3%がよい。遊離率 $b$ が5%よりも高い場合、現像剤から無機微粉末が多く遊離しているために現像剤の帶電の立ち上がりが遅くなり、転写残のトナー粒子が増加してしまう。

#### 【0068】

このため、帶電部にトナー粒子が多く残留し、像担持体の帶電性を低下させ画像不良を生じやすい。また、現像兼クリーニング工程においても、転写残トナーの帶電の立ち上がりも遅いために転写残トナーの回収性を向上させる効果が得られず、逆に回収すべき転写残トナーを増大してしまうために、転写残トナー粒子の回収不良によるポジゴーストやカブリ等の画像欠陥を生じやすい。

#### 【0069】

遊離率 $b$ が0.1%よりも低い場合はトナー粒子からほとんど無機微粉末が遊離していないことを示しており、このような状態は通常トナー粒子への無機微粉末の埋め込まれ度合いが大きくなる場合に起こり易い。このような場合、帶電の立ち上がりが遅くなるだけではなく、帶電量を保持しにくくなるため、良好な現像性が得られにくい。

#### 【0070】

本発明における前記導電性微粉末及び無機微粉末のトナー粒子からの遊離率は、パーティクルアナライザー（PT1000：横河電機（株）製）により測定したものであり、パーティクルアナライザーはJapan Hardcopy 97論文集の65～68頁に記載の原理で測定を行う。具体的には、該装置はトナー等の微粒子を一個ずつプラズマへ導入し、微粒子の発光スペクトルから発光物の

元素、粒子数、粒子の粒径を知ることが出来る装置である。例えば、無機微粉末としてシリカを導電性微粉末として酸化錫を添加したトナー粒子をプラズマに導入した場合を考えるが、プラズマに導入した際に、トナー1粒子に対して、結着樹脂の構成元素である炭素の発光とS<sub>i</sub>原子及びS<sub>n</sub>原子の発光がそれぞれ観察される。即ち、トナー1粒子につき1個の発光が得られるので、発光の回数からトナー粒子の個数を求めることが出来る。その時、炭素原子の発光から、2.6 msec以内に発光したS<sub>i</sub>、S<sub>n</sub>原子を同時発光した原子とし、それ以降のS<sub>i</sub>、S<sub>n</sub>原子の発光はS<sub>i</sub>、S<sub>n</sub>原子のみの発光とした。本発明中のトナーにおいては、炭素原子とS<sub>i</sub>、S<sub>n</sub>原子が同時に発光するということはそれぞれシリカと酸化錫がトナー粒子表面に付着していることを意味し、S<sub>i</sub>、S<sub>n</sub>原子のみの発光は、シリカ、酸化錫がトナー粒子から遊離していると言える。具体的な方法としては、温度23℃、湿度60%の環境下で一晩放置することで調湿したトナーサンプルを上記環境下で0.1%酸素含有のヘリウムガスを用いて測定する。即ち、チャンネル1で炭素原子（測定波長247.86nm）、チャンネル2で錫原子（測定波長326.23nm）、チャンネル3でシリカ原子（測定波長288.16nm）を測定し、1回のスキャンで炭素原子の発光数が1000～1400個となるようにサンプリングを行い、炭素原子の発光数が総数で1000以上となるまでスキャンを繰り返し、発光数を積算する。そして、その時のS<sub>i</sub>、S<sub>n</sub>原子のみの発光数をカウントすることで遊離したシリカ、酸化錫の個数とする。また、このときのノイズカットレベルは1.50Vとする。

#### 【0071】

さらに、本発明の現像剤は、導電性微粉末粒径D<sub>a</sub>と無機微粉末の粒径D<sub>b</sub>がD<sub>a</sub>≥10D<sub>b</sub>（好ましくはD<sub>a</sub>≥20D<sub>b</sub>）であることを特徴とする。本発明者らの検討によれば、現像剤の表面への導電性微粉末及び無機微粉末の付着・遊離状態が帯電不良の発生を防止し安定して均一な一様帯電を可能とし、また、現像工程における転写残トナー粒子の回収をより確実なものとし、転写残トナー粒子の回収不良によるポジゴーストやカブリ等の画像欠陥を有効に防止するためには重要であることが明らかとなった。このような現像剤表面の状態を簡便に制御するためには導電性微粉末と無機微粉末の粒径が非常に重要になる。即ち、導電

性微粉末粒径D<sub>a</sub>と無機微粉末の粒径D<sub>b</sub>がD<sub>a</sub> < 10 D<sub>b</sub>の場合、導電性微粉末と無機微粉末の粒径の差が小さいことを示しており、このような場合、導電性微粉末だけではなく無機微粉末のトナー粒子からの遊離量が多い状態になりやすい。そのため、現像工程で像担持面に導電性微粉末単独で供給することができない。さらに、現像剤から無機微粉末が多く遊離しているために現像剤の帯電の立ち上がりが遅くなり、転写残のトナー粒子が増加してしまう。

#### 【0072】

このため、転写後の像担持体上に導電性微粉末のみを積極的に残留させ、帯電部に導電性微粉末を積極的に供給することが困難になるとともに、帯電部にトナー粒子が多く残留してしまうために像担持体の帯電性を低下させ画像不良を生じやすい。また、現像兼クリーニング工程においても、転写残トナーの帯電の立ち上がりが遅いために転写残トナーの回収性を向上させる効果が得られず、逆に回収すべき転写残トナーを増大してしまうために、転写残トナー粒子の回収不良によるポジゴーストやカブリ等の画像欠陥を生じやすい。

#### 【0073】

上記の遊離率を達成する製造法として、トナーに添加する無機微粉末、導電性微粉末の添加時期、添加時に使用する混合装置の処理条件（混合時間など）を変えることがある。この中でも、最初に混合装置にトナー粒子と無機微粉末を添加し混合した後導電性微粉末を添加する2段処理条件が無機微粉末と導電性微粉末のトナー粒子への付着状態との遊離率を制御する上で特に好ましい。

#### 【0074】

外添処理用の装置としては、例えばヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボー社製）が挙げられる。

#### 【0075】

また、本発明の現像剤は、メタノール／水混合溶媒に対する濡れ性を780 nmの波長光の透過率で測定したときに、その透過率におけるメタノール／水混合

溶媒中のメタノール濃度が特定の濃度領域に属していることが好ましい。

#### 【0076】

図1に本発明の後述する実施例1の現像剤の780nmの波長光の透過率に対するメタノール濃度のグラフを示す。透過率が80%を超える領域は現像剤がメタノールにほとんど濡れていないことを表しており、透過率が10%よりも低い領域は現像剤がほぼ完全に濡れていることを表している。

#### 【0077】

現像剤のメタノール／水混合溶媒に対する濡れ性は、トナー粒子表面への無機微粉末の付着状態により大きな影響を受ける。

#### 【0078】

接触帯電工程を含む画像形成方法においては、現像剤の長期にわたる繰り返し使用においても転写残或いはカブリとして接触帯電部材に付着又は混入するトナー粒子を減少させ、かつ接触帯電部材への導電性微粉末の供給を促進し、一様帶電性を向上させることが特に求められる。それにより、接触帯電による帶電不良を生じない画像形成方法が可能となり、高画質なグラフィック画像のハーフトーンまできめ細かに再現できる良好な画像を得られるのだが、磁性トナーが不均一に帶電し、帶電量の分布にばらつきがあると、現像剤の長期にわたる繰り返し使用において現像スリーブ上に供給された現像剤の帶電とスリーブ上の現像剤の帶電量のばらつきが大きくなり、トナー粒子が転写残或いはカブリとして接触帯電部材に付着又は混入するために帶電不良を生じる。さらに、スリーブ上においてトナーの穂立ちが不均一になり飛び散りの多い画像が発生してしまうことがある。

#### 【0079】

即ち、本発明においては、現像剤のメタノール／水混合溶媒に対する濡れ性を780nmの波長光の透過率で測定した場合、透過率が80%のときのメタノール濃度が35～80体積%（好ましくは45～75体積%）の範囲内であることが良い。さらに本発明においては、現像剤のメタノール／水混合溶媒に対する濡れ性を780nmの波長光の透過率で測定した場合、透過率が10%のときのメタノール濃度が40～85体積%（好ましくは50～80体積%）の範囲内であ

ることが良い。

#### 【0080】

現像剤の表面への無機微粉末の付着量が多い、又は表面への無機微粉末の埋め込まれ度合いが小さいほど、即ち無機微粉末によってトナー粒子表面が覆われている割合が多くなるほど、高いメタノール濃度で現像剤が濡れるようになる。

#### 【0081】

トナー粒子表面への無機微粉末の付着量が多い、又は埋め込まれ度合いが小さくなるほど現像剤の帯電性が向上し、より高い現像性が得られるようになる。即ち透過率が80%のときのメタノール濃度が35～80体積%の範囲内であり、透過率が10%のときのメタノール濃度が40～85体積%であることにより、現像剤の帯電特性が安定化し、低温低湿、高温高湿などの各環境下においても優れた現像性を示す。

#### 【0082】

しかし透過率が80%のときのメタノール濃度が80体積%を超えるもしくは透過率が10%のときのメタノール濃度が85体積%を超えるような場合、これは無機微粉末の付着量が多すぎる、あるいは埋め込まれ度合いが小さすぎることを示し、現像剤が適正な帯電性能を得られなくなり好ましくない。また、透過率が80%のときのメタノール濃度が35体積%よりも低いもしくは透過率が10%のときのメタノール濃度が40体積%よりも低いような場合、これはトナー粒子表面への無機微粉末の付着量が少ない、又は埋め込まれ度合いが大きいことを示し、このような場合、帯電量を保持しにくくなり良好な現像性が得られにくい。

#### 【0083】

また、現像剤の帯電量分布は、トナー粒子表面への無機微粉末の付着状態に大きな影響を受け、無機微粉末の付着状態の均一性が増すほど帯電量分布も均一になる。トナー粒子表面への無機微粉末の付着状態は現像剤のメタノール／水混合溶媒に対する濡れ性の挙動を測定することによって知ることができる。表面への無機微粉末の付着状態が均一なほど、現像剤がメタノール／水混合溶媒に対して濡れ始めてから濡れ終わるまでのメタノールの濃度差が小さくなる。本発明にお

いってはメタノール／水混合溶媒に対する磁性トナーの濡れ性を波長780 nmの光の透過率で測定した場合、透過率が80%のときのメタノール濃度をC80、また、透過率が10%のときのメタノール濃度をC10としたとき、下記式(2)

$$0 < C10 - C80 \leq 10 \quad (2)$$

好ましくは、 $0 < C10 - C80 \leq 8$

の範囲内であることが、透過率が80%のときのメタノール濃度と透過率が10%のときのメタノール濃度の濃度差が小さくなり、即ち現像剤の帯電量分布が均一化し、現像剤に均一且つ高い帯電性を素早く付与することができる意味でも好ましい。

#### 【0084】

$C10 - C80$ が10%よりも大きいと、磁性トナーが不均一に帯電し、帯電量の分布にはらつきが生じ、現像剤の長期にわたる繰り返し使用において現像スリーブ上に供給された現像剤の帯電とスリーブ上の現像剤の帯電量のはらつきが大きくなり、トナー粒子が転写残或いはカブリとして接触帶電部材に付着又は混入するために帯電不良を生じる。さらに、スリーブ上においてトナーの穂立ちが不均一になり飛び散りの多い画像が発生してしまうことがある。

#### 【0085】

また、不均一に帯電した磁性トナー粒子が存在することにより、画像濃度の一様性やドット再現性等画質が悪化する。

#### 【0086】

本発明においては、前記透過率及びメタノール濃度の関係、すなわち現像剤の濡れ性、すなわち現像剤の疎水特性は、メタノール滴下透過率曲線を用いて測定する。具体的には、その測定装置として、例えば(株)レスカ社製の粉体濡れ性試験機WET-100Pが挙げられ、具体的な測定操作としては、以下に例示する方法が挙げられる。

#### 【0087】

まず例として初期メタノール濃度が40体積%の場合についての方法を述べるが、初期のメタノール濃度は現像剤の濡れ始めの濃度、濡れ終わりの濃度が測定

できるように初期濃度30体積%，40体積%，70体積%の3水準を適宜使い分けて測定を行った。メタノール40体積%と水60体積%とからなる含水メタノール液70mlを容器中に入れ、その測定用サンプル中の気泡等を除去するために超音波分散器で5分間分散を行う。この中に検体である現像剤を0.5g精秤して添加し、現像剤の疎水特性を測定するためのサンプル液を調製する。

#### 【0088】

次に、この測定用サンプル液を $6.67\text{ s}^{-1}$ の速度で攪拌しながら、メタノールを $1.3\text{ ml}/\text{min}$ の滴下速度で連続的に添加し、波長780nmの光で透過率を測定し、図1に示したようなメタノール滴下透過率曲線を作製する。この際にメタノールを滴定溶媒としたのは、現像剤に含有される染料、顔料、荷電制御剤等の様々なトナー材料が溶出するおそれが少なく、現像剤の表面状態がより正確に観察できるためである。尚、この測定において、フラスコとしては、直径5cmの円形で、厚さ1.75mmのガラス製のものを用い、マグネットイックスターーラーとしては、長さ25mm、最大径8mmの紡錘形でありフッ素樹脂コーティングを施されたものを用いた。

#### 【0089】

また、本発明の導電性微粉末の粒径は、 $0.1\mu\text{m} \sim 4.0\mu\text{m}$ （より好ましくは $0.1\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ ）が好ましい。

#### 【0090】

$0.1\mu\text{m}$ よりも小さいものはトナー粒子表面に強固に付着し易く、現像工程で像担持面に導電性微粉末を十分には供給することができず、転写工程においてもトナー粒子表面から導電性微粉末が遊離しにくい。

#### 【0091】

このため、転写後の像担持体上に導電性微粉末を積極的に残留させ、帯電部に導電性微粉末を積極的に供給することが困難であり、像担持体の帯電性を低下させ画像不良を生じやすい。また、現像兼クリーニング工程においても、像担持体上に導電性微粉末を十分に供給することができず、像担持体上に導電性微粉末が供給されたとしても粒子径が小さすぎるために転写残トナーの回収性を向上させる効果が得られず、逆に回収すべき転写残トナーを増大してしまうために、転写

残トナー粒子の回収不良によるポジゴーストやカブリ等の画像欠陥を生じやすい。

#### 【0092】

また、導電性微粉末のうち粒子径が $4 \mu\text{m}$ 超えるものは、帯電部に供給されても粒径が大きいために均一に像担持体の帯電性を促進することができず、導電性微粉末が帯電部材から脱落しやすくなり、安定して十分な粒子数の導電性微粉末を帯電部に介在させ続けることが困難となる。

#### 【0093】

更に、単位質量当たりの導電性微粉末の粒子数が減少するため、十分な像担持体の均一帯電促進効果が得られるだけの粒子数の導電性微粉末を帯電部に介在させるには、導電性微粉末の現像剤に対する添加量を大きくせざるを得なくなる。

#### 【0094】

しかし、導電性微粉末の添加量を大きくしすぎると、現像剤全体としての摩擦帶電能及び現像性を低下させ、画像濃度低下やトナー飛散を生じやすい。また、導電性微粉末の粒径が大きいために、現像兼クリーニング工程における転写残トナー粒子の回収助剤としての効果が十分には得られない。また転写残トナー粒子の回収を高めるために、導電性微粉末の像担持体上での存在量を大きくしすぎると、粒径が大きいために潜像形成のための画像露光を遮ることによる画像欠陥を生じやすい。

#### 【0095】

導電性微粉末の粒子径は、以下のように測定することができる。すなわち、走査型電子顕微鏡により拡大撮影した現像剤の写真と、更に走査型電子顕微鏡に付属させたX線マイクロアナライザー（XMA）等の元素分析手段によって導電性微粉末の含有する元素でマッピングされた現像剤の写真を対照し、トナー粒子表面に付着或いは遊離して存在している導電性微粉末を特定する。走査型電子顕微鏡により拡大撮影した現像剤の写真（例えば、日立製作所製F E - S E M S - 8 0 0で3000～5000倍の視野で撮影した写真）から、又は走査型電子顕微鏡からインターフェースを介して導入した（3000～5000倍に拡大した）画像情報から、特定された導電性微粉末の画像を画像処理装置（例えばニレコ社

製画像解析装置 L u z e x I I I ) に導入し、解析することによって導電性微粉末の粒度が求められる。

### 【0096】

以上のように、現像剤の特定溶媒に対する濡れ性を制御し、且つ、その粒径に特定の関係を有する無機微粉末と導電性微粉末のトナー粒子からの遊離率を制御することによって、転写残或いはカブリとして接触帯電部材に付着又は混入するトナー粒子を減少させ、かつ接触帯電部材への導電性微粉末の供給を促進することができ、一様帶電性を向上させ、グラフィック画像のハーフトーンまできめ細かに再現できる高画質な接触帯電による画像形成方法が可能となる。

### 【0097】

また本発明は、導電性微粉末表面を被覆する酸化ケイ素、酸化アルミ、酸化チタンから選ばれる金属酸化物微粒子がシリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤から選ばれる少なくとも一種類の疎水化処理剤で疎水化処理されていることが好ましい。導電性微粉末表面を被覆する該金属酸化物微粒子を処理することにより環境安定性、特に高温高湿下の帯電安定性、流動性維持が良化する。

### 【0098】

また、本発明の現像剤は、導電性微粉末の含有量が現像剤全体の 0.1 ~ 5.0 質量% (より好ましくは 0.1 ~ 2.0 質量%) であることが好ましい。導電性微粉末の含有量を上記範囲とすることにより、像担持体の帯電を促進するための適度な量の導電性微粉末を帯電部に供給でき、現像兼クリーニングにおいて転写残トナー粒子の回収性を高めるために必要な量の導電性微粉末を像担持体上に供給できる。

### 【0099】

現像剤の導電性微粉末の含有量が上記範囲よりも小さすぎる場合には、帯電部に供給される導電性微粉末量が不足し易く、安定した像担持体の帯電促進効果を得にくい。現像兼クリーニングを用いる画像形成においても、転写残トナー粒子と共に像担持体上に存在する導電性微粉末量が不足し易く、転写残トナー粒子の

回収性の向上の効果が得にくい。また、現像剤の導電性微粉末の含有量が上記範囲よりも大きすぎる場合には、過剰の導電性微粉末が帶電部に供給され易く、帶電部に保持しきれない導電性微粉末が多量に像担持体上に排出されることによる露光不良を生じ易くなる。また、トナー粒子の摩擦帶電性を低下させる或いは乱し、画像濃度低下やカブリの増加の原因となることがある。このような観点から、現像剤の導電性微粉末の含有量は、上記範囲内であることが好ましい。

#### 【0100】

また、導電性微粉末の抵抗は、像担持体の帶電促進効果及び転写残トナー回収性の向上効果を現像剤に付与するために、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。導電性微粉末の抵抗が、上記範囲よりも大きすぎると、導電性微粉末を帶電部材と像担持体とのニップ部或いはその近傍の帶電領域に介在させ、接触帶電部材の導電性微粉末を介しての像担持体への緻密な接触性を維持させても、像担持体の良好な帶電性を得るための帶電促進効果が小さくなる。現像兼クリーニングにおいても、導電性微粉末が転写残トナー粒子と同極性の電荷を帯び易くなるために転写残トナー粒子と共に回収され易くなり、回収助剤として回収されにくい導電性微粉末が像担持体上に介在することによる転写残トナーの回収性の向上が大幅に低下する場合がある。

#### 【0101】

導電性微粉末による像担持体の帶電促進効果を十分に引き出し、像担持体の良好な一様帶電性を安定して得るために、導電性微粉末の抵抗が、接触帶電部材の表面部或いは像担持体との接触部の抵抗よりも小さいことが好ましく、この接触帶電部材の抵抗の $1/100$ 以下であることがさらに好ましい。

#### 【0102】

更に、導電性微粉末の抵抗が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが、絶縁性の転写残トナー粒子の付着・混入による接触帶電部材への帶電阻害に打ち勝って像担持体の帶電をより良好に行わせる上で、及び、現像兼クリーニングにおいて転写残トナーの回収性の向上効果をより安定して得る上で好ましく良い。この導電性微粉末の抵抗は、 $100 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ であることがさらに好ましい。接触帶電においては像担持体の良好な帶電を実現し、現像兼クリーニングにおいてはトナ

一回収性の向上効果を安定させる上でより一層効果的である。

#### 【0103】

本発明において、導電性微粉末の抵抗測定は、錠剤法により測定し正規化して求めることができる。即ち、底面積 $2.26\text{ cm}^2$ の円筒内に約 $0.5\text{ g}$ の粉体試料を入れ、粉体試料の上下に配置された上下電極間に $147\text{ N}$  ( $15\text{ kg}$ ) の加重を行うと同時に $100\text{ V}$ の電圧を印加し抵抗値を計測、その後正規化して比抵抗を算出する。

#### 【0104】

また、導電性微粉末は、透明、白色或いは淡色の導電性微粉末であることが、転写材上に転写される導電性微粉末がカブリとして目立たないため好ましい。潜像形成工程における露光光の妨げになることを防ぐ意味でも導電性微粉末は、透明、白色或いは淡色の導電性微粉末であることが好ましい。さらに、導電性微粉末はこの静電潜像を形成する像露光光に対する透過率が $30\%$ 以上であることが好ましい。この透過率は $35\%$ 以上であることがさらに好ましい。

#### 【0105】

以下、本発明における導電性微粉末の光透過性を測定する方法の一例を示す。片面に接着層を有する透明なフィルムの接着層上に、導電性微粉末を一層分固定した状態で透過率を測定する。光はシートの鉛直方向から照射し、フィルム背面まで透過した光を集光してその光量を測定する。フィルムのみの場合と導電性微粉末を付着した場合の光量の差に基づいて、正味の光量としての光透過率を算出する。実際的にはX-Rite社製310T透過型濃度計を用いて測定することができる。

#### 【0106】

また、導電性微粉末は、非磁性であることが好ましい。導電性微粉末を非磁性とすることで、透明、白色或いは淡色の導電性微粉末が得られ易い。反対に、磁性を有する導電性材料は、磁性を有することで、透明、白色或いは淡色とすることが困難となる。また、現像剤の磁気力による搬送及び保持を行う画像形成法においては、磁性を有する導電性微粉末は現像されにくくなり、像担持体上への導電性微粉末の供給が不足する或いは現像剤担持体表面に導電性微粉末が蓄積しト

ナー粒子の現像を妨げる等の弊害を起こし易い。更に、磁性トナー粒子に磁性を有する導電性微粉末を添加する場合には、磁気的凝集力によりトナー粒子から導電性微粉末が遊離しにくくなる傾向があり、導電性微粉末の像担持体上への供給性が低下し易い。

#### 【0107】

本発明における導電性微粉末としては、例えば銅、金、銀、アルミニウム、ニッケルなどの金属微粉末；酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化モリブデン、酸化鉄、酸化タンクステンなどの金属酸化物；硫化モリブデン、硫化カドミウム、チタン酸カリなどの金属化合物、あるいはこれらの複合酸化物などのうち、一次粒子の個数平均粒径が50～500nmであり、一次粒子の凝集体を有する導電性微粉末が使用でき、好ましくは、上記の好ましい特性（抵抗、透過率など）を有するものが用いられる。また、現像剤としての粒度及び粒度分布を調整するために粒度分布の調整された導電性微粉末を用いることも好ましい。

#### 【0108】

導電性微粉末は、これらの中でも、酸化亜鉛、酸化スズ及び酸化チタンから選ばれる少なくとも一種の酸化物を含有していることが、導電性微粉末の抵抗を低く設定することが可能である点で好ましい。また、非磁性であり、白色或いは淡色であり、転写材上に転写される導電性微粉末がカブリとして目立たない点でも好ましい。

#### 【0109】

また、導電性微粉末の抵抗値を制御する等の目的で、アンチモン、アルミニウムなどの元素を含有させた金属酸化物の微粒子、導電性材料を表面に有する微粒子なども導電性微粉末として使用できる。例えば、アルミニウム元素を含有する酸化亜鉛微粒子、アンチモン元素を含有する酸化スズ微粒子などである。

#### 【0110】

さらに、導電性微粉末としてアルミニウム元素を含有する酸化亜鉛を用いることが、白色度が高く、安定して低抵抗な導電性微粉末が得られる点で特に好ましい。酸化亜鉛にアルミニウム元素を含有させる方法としては、特に限定はないが

、特開平1-126228号公報等に開示されているような、導電性酸化亜鉛の製法によることが格別に好ましい。

#### 【0111】

上記導電性微粉末の体積平均粒径は回折法により測定されるものであっても良い。回折法による測定法を例示する。純水10mlに微量の界面活性剤を添加し、これに導電性微粉末の試料10mgを加え、超音波分散機（超音波ホモジナイザー）にて10分間分散した後、リキッドモジュールを取り付けたコールター社製、LS-230型レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて、0.04~2000μmを粒子径の測定範囲とし、測定時間90秒、測定回数1回で測定する。

#### 【0112】

本発明においては、導電性微粉末が主として凝集体として挙動する場合には、導電性微粉末の粒子の粒径もその一次粒子径ではなく、凝集体としての粒径として定義される。

#### 【0113】

本発明において現像剤は、一次粒子の個数平均粒径4~80nmの無機微粉末を有することも必要である。

#### 【0114】

無機微粉末の一次粒子の個数平均粒径が上記範囲よりも大きすぎる場合、或いは一次粒子の個数平均粒径が上記範囲の無機微粉末が添加されていない場合には、導電性微粉末を現像剤中でトナー粒子に対して均一に分散させることができず、像担持体上に均一に導電性微粉末を供給することが困難である。本発明にて用いられる潤滑剤によって表面処理を施した導電性微粉末は、トナー粒子から遊離し易い性質とともに現像剤中に均一に分散し難い傾向がある。このため、より現像剤への流動性付与能が高く、一次粒子の個数平均粒径のより小さい無機微粉末を併用することで、導電性微粉末を現像剤中に均一に分散させることが可能であることが判明した。

#### 【0115】

導電性微粉末が現像剤中に均一に分散していない場合、像担持体上への導電性微粉末の長手方向での供給むらを生じ易く、接触帯電部材への供給むらを生じた

場合には導電性微粉末の供給むらに対応した像担持体の帶電不良を生じ、現像兼クリーニング時には像担持体上の導電性微粉末の介在量の減少部に対応して転写残トナー粒子の回収性が低下することによる回収不良を生じ、筋状の画像欠陥として現れる。また、転写残トナー粒子が帶電部材へ付着した際に帶電部材に固着し易くなり、像担持体の安定して良好な帶電特性を得ることが困難となる。更に、良好な現像剤の流動性が得られず、トナー粒子への帶電付与が不均一になり易く、カブリの増大、画像濃度の低下、トナー飛散等の問題を避けられない。

#### 【0116】

無機微粉末の一次粒子の個数平均粒径が4 nmよりも小さい場合には、無機微粉末の凝集性が強まり、一次粒子ではなく解碎処理によっても解れ難い強固な凝集性を持つ、粒度分布の広い凝集体として挙動し易く、無機微粉末の凝集体の現像による画像抜け、像担持体、現像担持体或いは接触帶電部材等を傷つけるなどによる画像欠陥を生じ易くなる。また、これらの観点から、無機微粉末の一次粒子の個数平均粒径は6～50 nmであることが好ましい。

#### 【0117】

すなわち本発明において、無機微粉末は、トナー粒子の表面に付着させることで現像剤の流動性を改良し、トナー粒子を均一に帶電させるために添加されるのみでなく、導電性微粉末を現像剤中でトナー粒子に対して均一に分散させ、像担持体上に均一に導電性微粉末を供給せしめる効果も併せ持つ。

#### 【0118】

本発明において無機微粉末の一次粒子の個数平均粒径の測定は、以下のように行うことができる。すなわち、走査型電子顕微鏡により拡大撮影した現像剤の写真と、更に走査型電子顕微鏡に付属させたX線マイクロアナライザー（XMA）等の元素分析手段によって無機微粉末の含有する元素でマッピングされた現像剤の写真を対照し、トナー粒子表面に付着或いは遊離して存在している無機微粉末の一次粒子を100個以上測定し、個数平均粒径を求めることができる。

#### 【0119】

また本発明において無機微粉末は、一次粒子の個数平均粒径4～80 nmのシリカ、チタニア（酸化チタン）及びアルミナから選ばれる少なくとも一種を含有

することが好ましい。例えば、シリカ微粉体としてはケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^-$ 等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

### 【0120】

また本発明において無機微粉末は、疎水化処理されたものであることが好ましい。無機微粉末を疎水化処理することによって、無機微粉末の高湿環境における帯電性の低下を防止し、無機微粉末が表面に付着したトナー粒子の摩擦帯電量の環境安定性を向上させることで、現像剤としての画像濃度、カブリ等の現像特性の環境安定性をより高めることができる。環境による無機微粉末の帯電性及び無機微粉末が表面に付着したトナー粒子の帯電量の変動を抑制することで、導電性微粉末のトナー粒子からの遊離し易さが変動することを防止でき、環境による導電性微粉末の像担持体上への供給量を安定化し、像担持体帯電性及び転写残トナー粒子回収性の環境安定性を高めることができる。

### 【0121】

疎水化処理の処理剤としては、シリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、有機チタン化合物の如き処理剤を単独で或いは併用して処理しても良い。その中でも、無機微粉末は少なくともシリコーンオイルで処理されたものであることが特に好ましい。処理は公知の方法に従って行うことができる。

### 【0122】

疎水化処理に使用されるシラン化合物としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラ

ン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 $\alpha$ -クロルエチルトリクロルシラン、 $\beta$ -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシラシンメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンが挙げられる。

#### 【0123】

上記シリコーンオイルは、25℃における粘度が10～200, 000 mm<sup>2</sup>/sのものが、さらには3, 000～80, 000 mm<sup>2</sup>/sのものが好ましい。シリコーンオイルの粘度が上記範囲よりも小さすぎる場合には、無機微粉末の処理に安定性がなく、熱及び機械的な応力により、処理したシリコーンオイルが脱離、転移或いは劣化して画質が劣化する傾向がある。また、粘度が上記範囲よりも大きすぎる場合には、無機微粉末の均一な処理が困難になる傾向がある。

#### 【0124】

使用されるシリコーンオイルとしては、例えばジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、 $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等が特に好ましい。

#### 【0125】

シリコーンオイルの処理の方法としては、例えばシラン化合物で処理された無機微粉末とシリコーンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合してもよいし、無機微粉末にシリコーンオイルを噴霧する方法を用いてもよい。あるいは適当な溶剤にシリコーンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、シリカ微粉体を加え混合し溶剤を除去する方法でもよい。無機微粉末の凝集体の生成が比較的少ない点で噴霧機を用いる方法がより好ましい。

#### 【0126】

シリコーンオイルの処理量は無機微粉末100質量部に対し1～23質量部、

好ましくは5～20質量部が良い。シリコーンオイルの量が上記範囲よりも少なすぎると良好な疎水性が得られず、多すぎるとカブリ発生等の不具合が生ずることがある。

### 【0127】

また本発明において無機微粉末は、少なくともシラン化合物で処理されると同時に、又はその後にシリコーンオイルで処理されたものであることが好ましい。無機微粉末の処理にシラン化合物を用いることが、シリコーンオイルの無機微粉末への付着性を高めて、無機微粉末の疎水性及び帯電性を均一化する上で特に好ましい。

### 【0128】

無機微粉末の処理条件としては、例えば第一段反応としてシリル化反応を行いシラノール基を化学結合により消失させた後、第二段反応としてシリコーンオイルにより表面に疎水性の薄膜を形成することが挙げられる。

### 【0129】

また、本発明の現像剤は、無機微粉末の含有量が現像剤全体の0.1～3.0質量%であることが好ましい。無機微粉末の含有量が上記範囲より少なすぎる場合には、無機微粉末を添加することの効果が十分に得られず、また上記範囲より多すぎる場合には、トナー粒子に対して過剰な無機微粉末が導電性微粉末を被覆してしまい、導電性微粉末の抵抗が高い場合と同様な挙動を示すようになり、像担持体上への導電性微粉末の供給性の低下、像担持体の帯電促進効果の低下、転写残トナーの回収性の低下等、の本発明の効果を損なうようになる傾向がある。無機微粉末の含有量は、現像剤全体の0.3～2.0質量%であることがより好ましく、さらに好ましくは0.5～1.5質量%である。

### 【0130】

本発明で用いられる一次粒子の個数平均粒径が4～80nmの無機微粉末は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が40～300m<sup>2</sup>/gの範囲内のものが好ましく、60～250m<sup>2</sup>/gのものがより好ましい。比表面積は、BET法に従って、比表面積測定装置オートソーブ1（湯浅アイオニクス社製）を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて算出することがで

きる。

### 【0131】

本発明のトナーについて更に説明する。

### 【0132】

本発明のトナーに係る樹脂組成物は、保存性の観点から、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が45～80°C、好ましくは50～70°Cであり、 $T_g$ が45°Cより低いと高温雰囲気下でのトナーの劣化や定着時でのオフセットの原因となる。また、 $T_g$ が80°Cを超えると、定着性が低下する傾向にある。

### 【0133】

本発明の樹脂のガラス転移温度を測定する方法として、示差熱分析測定装置 (DSC測定装置)、DSC-7 (パーキンエルマー社製) や、EXSTAR 6000、SSC/5200 (セイコーインスツルメンツ社製)、DSC 2920M DSC (TAインスツルメンツ社製) 等を用い、下記の条件にて測定することができる。

### 【0134】

#### <樹脂のガラス転移温度測定方法>

試料：0.5～2mg、好ましくは1mg

温度曲線：昇温 I (20°C～180°C、昇温速度10°C/min)

降温 I (180°C～10°C、降温速度10°C/min)

昇温 II (10°C～180°C、昇温速度10°C/min)

測定法：試料をアルミパン中にいれ、リファレンスとして空のアルミパンを用いる。吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点をガラス転移点  $T_g$  とした。

### 【0135】

本発明に用いる結着樹脂成分は、THF可溶成分のGPCにより測定される分子量において、 $M_n$  (数平均分子量) が3000～20000、また、 $M_w$  (重量平均分子量) が50,000～500,000の範囲であることが好ましい。この範囲内であれば定着性と耐久性のバランスが非常に良い。

### 【0136】

これらの結着樹脂成分は、磁性トナーの製造に際し、予めワックス成分を混合、分散させておくこともできる。予めワックス成分を混合しておくことで、ミクロ領域での相分離が緩和され、良好な分散状態が得られる。

### 【0137】

本発明において、トナー又は結着樹脂の、THF（テトラハイドロフラン）を溶媒としたGPCによる分子量分布は次の条件で測定される。

### 【0138】

40℃のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1m<sup>1</sup>の流速で流し、試料のTHF溶液を約100μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製、或いは昭和電工社製の分子量が10<sup>2</sup>～10<sup>7</sup>程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。カラムとしては、市販のポリスチレンジェルカラムを複数本組み合わせるのが良い。例えば昭和電工社製のshode x GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSKgel G1000H(H<sub>XL</sub>), G2000H(H<sub>XL</sub>), G3000H(H<sub>XL</sub>), G4000H(H<sub>XL</sub>), G5000H(H<sub>XL</sub>), G6000H(H<sub>XL</sub>), G7000H(H<sub>XL</sub>), TSKguitar columnの組み合わせを挙げることができる。

### 【0139】

試料は以下のようにして作製する。

### 【0140】

試料をTHFに入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFとよく混ぜ（試料の合一体がなくなるまで）、更に12時間以上静置する。このときTHF中への試料の放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター（ポアサイズ0.45～0.5μm、例えばマイショリディスクH-25-5 東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマン サイエンス ジャパン）を通過する。

ン社製等が利用できる) を通過させたものを、G P Cの測定試料とする。試料濃度は、樹脂成分が0. 5～5 mg/m l となるように調整する。

#### 【0141】

本発明における結着樹脂の種類としては、スチレン系樹脂、スチレン系共重合樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂が挙げられる。

#### 【0142】

スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、ビニルトルエンの如きスチレン誘導体、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチルの如きメタクリル酸エステル；マレイン酸；マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルの如き二重結合を有するジカルボン酸エステル；アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ブタジエン；塩化ビニル；酢酸ビニル、安息香酸ビニルの如きビニルエステル；エチレン、プロピレン、ブチレンの如きエチレン系オレフィン；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンの如きビニルケトン；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテルが挙げられる。これらのビニル系単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

#### 【0143】

本発明における結着樹脂は、1～100 mg KOH/g の範囲で酸価を有することが好ましい。とくに好ましくは、1～70 mg KOH/g の酸価を有する樹脂である。70 mg KOH/g より大きくなると、高湿下での摩擦帶電量が不十分となり、1 mg KOH/g より小さいと、低湿下での摩擦帶電速度が遅くなる。

**【0144】**

結着樹脂の酸価を調整するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸、ビニル酢酸、イソクロトン酸、アンゲリカ酸などのアクリル酸及びその $\alpha$ -或いは $\beta$ -アルキル誘導体、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、アルケニルコハク酸、イタコン酸、メサコン酸、ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸などの不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体又は無水物などがあり、このようなモノマーを単独、或いは混合し、他のモノマーと共に重合させることにより所望の重合体を作ることができる。この中でも、特に不飽和ジカルボン酸のモノエステル誘導体を用いることが酸価値をコントロールする上で好ましい。

**【0145】**

より具体的には、例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、マレイン酸モノアリル、マレイン酸モノフェニル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノフェニルなどのような $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ジカルボン酸のモノエステル類；n-ブテニルコハク酸モノブチル、n-オクテニルコハク酸モノメチル、n-ブテニルマロン酸モノエチル、n-ドデセニルグルタル酸モノメチル、n-ブテニルアジピン酸モノブチルなどのようなアルケニルジカルボン酸のモノエステル類などが挙げられる。

**【0146】**

以上のようなカルボキシル基含有モノマーは、結着樹脂を構成している全モノマー100質量部に対し0.1~20質量部、好ましくは0.2~15質量部添加すればよい。

**【0147】**

本発明の結着樹脂の合成方法として本発明に用いることの出来る重合法として、溶液重合法、乳化重合法や懸濁重合法が挙げられる。

**【0148】**

このうち、乳化重合法は、水にほとんど不溶の单量体（モノマー）を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行う方

法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行われる相（重合体と单量体からなる油相）と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合速度が大きく、高重合度のものが得られる。更に、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生成物が微細粒子であるために、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤その他の添加物との混合が容易であること等の理由から、トナー用バインダー樹脂の製造方法として有利な点がある。

#### 【0149】

しかし、添加した乳化剤のため生成重合体が不純になり易く、重合体を取り出すには塩析などの操作が必要で、この不便を避けるためには懸濁重合が好都合である。

#### 【0150】

懸濁重合においては、水系溶媒100質量部に対して、モノマー100質量部以下（好ましくは10～90質量部）で行うのが良い。使用可能な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物、リン酸カルシウム等が用いられ、一般に水系溶媒100質量部に対して0.05～1質量部で用いられる。重合温度は50～95℃が適当であるが、使用する開始剤、目的とするポリマーによって適宜選択される。

#### 【0151】

本発明に用いられる結着樹脂は、以下に例示する様な多官能性重合開始剤単独あるいは单官能性重合開始剤と併用して生成することが好ましい。

#### 【0152】

多官能構造を有する多官能性重合開始剤の具体例としては、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 3-ビス-(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、トリス-(*t*-ブチルパーオキシ)トリアジン、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2, 2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタン、4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシバレリックアシッド-*n*-ブチルエステル、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサハイドロテレフタレート、ジ-*t*

－ブチルパーオキシアゼート、ジ－t－ブチルパーオキシトリメチルアジペート、2, 2－ビス－(4, 4－ジ－t－ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン、2, 2－t－ブチルパーオキシオクタン及び各種ポリマーオキサイド等の1分子内に2つ以上のパーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基を有する多官能性重合開始剤、及びジアリルパーオキシジカルボネート、t－ブチルパーオキシマレイン酸、t－ブチルパーオキシアリカルボネート及びt－ブチルパーオキシソプロピルフマレート等の1分子内に、パーオキサイド基などの重合開始機能を有する官能基と重合性不飽和基の両方を有する多官能性重合開始剤から選択される。

#### 【0153】

これらの内、より好ましいものは、1, 1－ジ－t－ブチルパーオキシ－3, 3, 5－トリメチルシクロヘキサン、1, 1－ジ－t－ブチルパーオキシシクロヘキサン、ジ－t－ブチルパーオキシヘキサハイドロテレフタレート、ジ－t－ブチルパーオキシアゼート及び2, 2－ビス－(4, 4－ジ－t－ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン、及びt－ブチルパーオキシアリカルボネートである。

#### 【0154】

これらの多官能性重合開始剤は、トナー用バインダーとして要求される種々の性能を満足する為には、単官能性重合開始剤と併用されることが好ましい。特に該多官能性重合開始剤の半減期10時間を得る為の分解温度よりも低い半減期10時間の分解温度を有する重合開始剤と併用することが好ましい。

#### 【0155】

具体的には、ベンゾイルパーオキシド、1, 1－ジ(t－ブチルパーオキシ)－3, 3, 5－トリメチルシクロヘキサン、n－ブチル－4, 4－ジ(t－ブチルパーオキシ)バレレート、ジクミルパーオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ －ビス(t－ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、t－ブチルパーオキシクメン、ジ－t－ブチルパーオキシド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノアゾベンゼン等のアゾおよびジアゾ化合物等が挙げられる。

#### 【0156】

これらの単官能性重合開始剤は、前記多官能性重合開始剤と同時にモノマー中に添加しても良いが、該多官能性重合開始剤の効率を適正に保つ為には、重合工程において該多官能性重合開始剤の示す半減期を経過した後に添加するのが好ましい。

### 【0157】

これらの開始剤は、効率の点からモノマー100質量部に対し0.05～2質量部で用いるのが好ましい。

### 【0158】

接着樹脂は架橋性モノマーで架橋されていることも好ましい。

### 【0159】

架橋性モノマーとしては主として2個以上の重合可能な二重結合を有するモノマーが用いられる。具体例としては、芳香族ジビニル化合物（例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等）；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類（例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの）；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類（例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの）；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類（例えば、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、及び、以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの）；更には、ポリエステル型ジアクリレート化合物類（例えば、商品名MANDA（日本化薬））が挙げられる。多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールアクリレート

、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート；等が挙げられる。

#### 【0160】

これらの架橋剤は、他のモノマー成分100質量部に対して、0.00001～1質量部、好ましくは0.001～0.05質量部の範囲で用いることが好ましい。

#### 【0161】

これらの架橋性モノマーのうち、トナーの定着性、耐オフセット性の点から好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物（特にジビニルベンゼン）、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられる。

#### 【0162】

その他の合成方法としては、塊状重合方法、溶液重合方法を用いることができる。しかし、塊状重合法では、高温で重合させて停止反応速度を速めることで、低分子量の重合体を得ることができるが、反応をコントロールしにくい問題点がある。その点、溶液重合法は、溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用して、また、開始剂量や反応温度を調整することで、所望の分子量の重合体を温和な条件で容易に得るので好ましい。特に、開始剤使用量を最小限に抑え、開始剤が残留することによる影響を極力抑えるという点で、加圧条件下での溶液重合法も好ましい。

#### 【0163】

本発明に用いられるポリエステル樹脂の組成は以下の通りである。

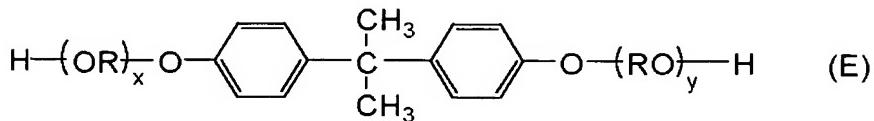
#### 【0164】

2価のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール

、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、また(E)式で表わされるビスフェノール及びその誘導体；

### 【0165】

#### 【化1】



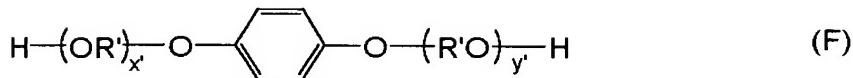
(式中、Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x, yはそれぞれ0以上の整数であり、かつ、x + yの平均値は0～10である。)

### 【0166】

また(F)式で示されるジオール類；

### 【0167】

#### 【化2】



(式中、R'は—CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>—又は—CH<sub>2</sub>—CH(CH<sub>3</sub>)—又は—CH<sub>2</sub>—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—であり、

x', y'はそれぞれ0以上の整数であり、かつ、x' + y'の平均値は0～10である。)

が挙げられる。

### 【0168】

2価の酸成分としては、例えばフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；n-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸などのアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、又はその無水物、低級アルキルエステル；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸類又はその無水物、低級アルキルエステル；

等のジカルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。

### 【0169】

また架橋成分として働く3価以上のアルコール成分と3価以上の酸成分を併用することが好ましい。

### 【0170】

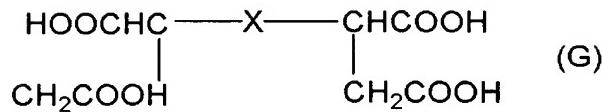
3価以上の多価アルコール成分としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

### 【0171】

また、本発明における3価以上の多価カルボン酸成分としては、例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル；次式

### 【0172】

#### 【化3】



(式中、Xは炭素数3以上の側鎖を1個以上有する炭素数5～30のアルキレン基又はアルケニレン基)

で表わされるテトラカルボン酸等、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル等の多価カルボン酸類及びその誘導体が挙げられる。

### 【0173】

本発明に用いられるアルコール成分としては40～60mol%、好ましくは45～55mol%、酸成分としては60～40mol%、好ましくは55～45mol%であることが好ましい。また三価以上の多価の成分は、全成分中の5～60mol%であることが好ましい。

#### 【0174】

該ポリエステル樹脂も通常一般に知られている縮重合によって得られる。

#### 【0175】

本発明に用いられるワックスには次のようなものがある。例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合物、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、フィッシャートロプシュワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックス；酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物；又は、それらのブロック共重合物；キャンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ホホバろうの如き植物系ワックス；みつろう、ラノリン、鯨ろうの如き動物系ワックス；オゾケライト、セレシン、ペトロラクタムの如き鉱物系ワックス；モンantan酸エステルワックス、カスターの如き脂肪族エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスの如き脂肪族エステルを一部又は全部を脱酸化したものが挙げられる。更に、パルミチン酸、ステアリン酸、モンantan酸、或いは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸類の如き飽和直鎖脂肪酸；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸の如き不飽和脂肪酸；ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、カウナビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、或いは更に長鎖のアルキル基を有するアルキルアルコールの如き飽和アルコール；ソルビトールの如き多価アルコール；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪族アミド；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪族ビスマミド；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' -ジオレイルアジピン酸アミド、N, N' -ジオレイルセバシン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド類；m-キシリレンビスステアリン酸アミド、N,

N' -ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族系ビスアミド；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムの如き脂肪族金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如きビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス；ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂を水素添加することによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物が挙げられる。

#### 【0176】

また、これらのワックスを、プレス発汗法、溶剤法、再結晶法、真空蒸留法、超臨界ガス抽出法又は融液晶析法を用いて分子量分布をシャープにしたものや低分子量固体脂肪酸、低分子量固体アルコール、低分子量固体化合物、その他の不純物を除去したものも好ましく用いられる。

#### 【0177】

本発明の着色剤としては磁性酸化鉄を用いても良く、その場合磁性トナーとして用いることができ、磁性酸化鉄としては、マグнетタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄が用いられ、その磁性酸化鉄表面あるいは内部に非鉄元素を含有するものが好ましい。

#### 【0178】

本発明を磁性トナーとして適用する場合には、そこに使用される磁性酸化鉄は、鉄元素基準で異種元素を0.05～1.0質量%含有することが好ましい。とくに好ましくは、0.1～5質量%である。

#### 【0179】

また、これら磁性酸化鉄は、結着樹脂100質量部に対して20～200質量部含有されていることが好ましい。更に好ましくは、50～120質量部含有されていることが好ましい。

#### 【0180】

異種元素としては、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、イオウから選択される元素であることが好ましい。また、以下の、リチウム、ベリリウム、ボロン、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、錫、鉛、亜鉛、カルシウム、バ

リウム、スカンジウム、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、銅、ニッケル、ガリウム、カドミウム、インジウム、銀元素、パラジウム、金、水銀、白金、タングステン、モリブデン、ニオブ、オスミウム、ストロンチウム、イットリウム、テクネチウム等の金属も挙げられる。

#### 【0181】

これらの磁性酸化鉄は個数平均粒径が $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が好ましく、更には $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ のものが好ましい。磁性酸化鉄はBET比表面積は $2 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ （より好ましくは、 $4 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ）のものが好ましく用いられる。形状には特に制限はなく、任意の形状のものが用いられる。磁気特性としては、磁場 $795.8 \text{ kA/m}$ 下で飽和磁化が $10 \sim 200 \text{ Am}^2/\text{k g}$ （より好ましくは、 $70 \sim 100 \text{ Am}^2/\text{k g}$ ）、残留磁化が $1 \sim 100 \text{ Am}^2/\text{k g}$ （より好ましくは、 $2 \sim 20 \text{ Am}^2/\text{k g}$ ）、抗磁力が $1 \sim 30 \text{ kA/m}$ （より好ましくは、 $2 \sim 15 \text{ kA/m}$ ）であるものが好ましく用いられる。

#### 【0182】

また、本発明のトナーとして磁性トナーを用いる場合は該磁性トナーの密度が $1.3 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ であることが望ましい。更には、 $1.5 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ の範囲であることが好ましい。磁性トナーの質量（密度）は磁性トナー粒子に働く磁気力、静電気力、重力の作用に相関があり、磁性トナーの密度がこの範囲である場合、磁性酸化鉄の作用が適正であるため、帯電と磁気力とのバランスが良く、優れた現像力を示すことが出来る。

#### 【0183】

また、磁性トナーの密度が $1.3 \text{ g/cm}^3$ 未満の場合、磁性トナーに対する磁性酸化鉄の作用が弱いため、磁気力が低くなる。このため、現像時に感光体ドラムへ飛翔するための静電気力が勝り、現像方の状態となり、かぶりや、消費量の増加につながる。反対に磁性トナー密度が $2.2 \text{ g/cm}^3$ 超である場合、磁性トナーに対する磁性酸化鉄の作用が強くなり磁気力が静電気力に勝るようになり、その強い磁気力作用が大きく比重も重くなるため、現像時にスリープから飛翔しにくく、現像不足の状態となり、画像濃度薄や画像劣化につながる。

#### 【0184】

また、場合により、本発明の磁性トナーに用いる磁性酸化鉄は、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、チタネート、アミノシラン等で処理しても良い。

### 【0185】

本発明のトナーは荷電制御剤を含有することが好ましい。

### 【0186】

トナーを負荷電性に制御するものとして下記化合物が挙げられる。

### 【0187】

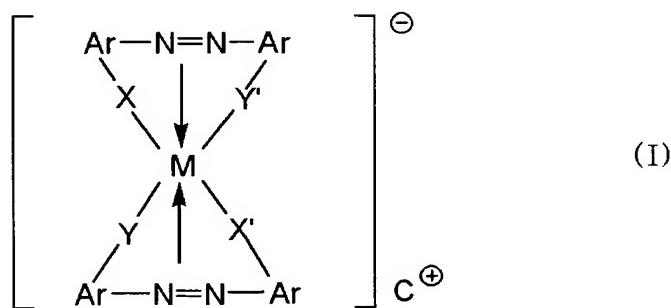
有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸の金属錯体が挙げられる。他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールのフェノール誘導体類が挙げられる。

### 【0188】

中でも、下記式(I)で表されるアゾ系金属錯体が好ましい。

### 【0189】

#### 【化4】



[式中、Mは配位中心金属を表し、Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Mn又はFe等が挙げられる。Arはアリール基であり、フェニル基、ナフチル基の如きアリール基であり、置換基を有してもよい。この場合の置換基としては、二トロ基、ハロゲン基、カルボキシル基、アニリド基及び炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基がある。X, X', Y及びY'は-O-, -CO-, -NH-, -NR-（Rは炭素数1～4のアルキル基）である。C+は

カウンターイオンを示し、水素、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、脂肪族  
アンモニウム或いはそれらの混合イオンを示す。】

[0 1 9 0]

特に中心金属としてはFe又はCrが好ましく、置換基としてはハロゲン、アルキル基又はアニリド基が好ましく、カウンターイオンとしては水素、アルカリ金属、アンモニウム又は脂肪族アンモニウムが好ましい。カウンターイオンの異なる錯塩の混合物も好ましく用いられる。

〔0191〕

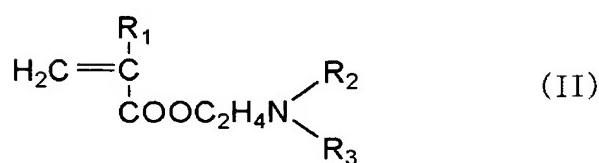
トナーを正荷電性に制御するものとして下記の化合物がある。

[0192]

ニグロシン及び脂肪酸金属塩等によるニグロシン変成物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルフォン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など）；高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシリスズオキサイドの如きジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシリスズボレートの如きジオルガノスズボレート類；グアニジン化合物；イミダゾール化合物が挙げられる。これらを単独で或いは2種類以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、トリフェニルメタン化合物、カウンターイオンがハロゲンでない四級アンモニウム塩が好ましく用いられる。下記式（I I）

[0193]

【化5】



[式中R<sub>1</sub>はH又はCH<sub>3</sub>を示し、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は置換または未置換のアルキル基（好ましくは、C1～C4）を示す。]

で表されるモノマーの単重合体；前述したスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの如き重合性モノマーとの共重合体を正荷電性制御剤として用いることができる。この場合、この単重合体及び共重合体は荷電制御剤としての機能と、結着樹脂（の全部または一部）としての機能を有する。

#### 【0194】

荷電制御剤をトナーに含有させる方法としては、トナー粒子内部に添加する方法と外添する方法がある。これらの荷電制御剤の使用量としては、結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくは結着樹脂100質量部に対して0.1～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部の範囲で用いられる。

#### 【0195】

本発明のトナーを製造する方法としては、上述したようなトナー構成材料をボールミルその他の混合機により十分混合した後、熱ロールニーダー、エクストローダーの如き熱混練機を用いてよく混練し、冷却固化後、機械的に粉碎し、粉碎粉を分級することによってトナーを得る方法が好ましい。他には、結着樹脂を構成すべき単量体に所定の材料を混合して乳化懸濁液とした後に、重合させてトナーを得る重合法；コア材及びシェル材から成るいわゆるマイクロカプセルトナーにおいて、コア材あるいはシェル材、あるいはこれらの両方に所定の材料を含有させる方法；結着樹脂溶液中に構成材料を分散した後、噴霧乾燥することによりトナーを得る方法が挙げられる。更に必要に応じ所望の添加剤とトナー粒子とを混合機により前述した各種方法を用いて十分に混合し、本発明のトナーを製造することができる。

#### 【0196】

例えば混合機としては、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピン

ミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボ一社製）が挙げられ、混練機としては、KRCニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（Buss社製）；TEM型押し出し機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝鉄工所社製）；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；MS式加圧ニーダー、ニダールーダー（森山製作所社製）；バンパリーミキサー（神戸製鋼所社製）が挙げられ、粉碎機としては、カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；IDS型ミル、PJMジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；SKジェット・オーミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）が挙げられ、分級機としては、クラッシャー、マイクロンクラッシャファイア、スペディッククラッシャファイア（セイシン企業社製）；ターボクラッシャファイア（日清エンジニアリング社製）；ミクロンセパレータ、ターボプレックス（ATP）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄鉱業社製）、ディスパージョンセパレータ（日本ニューマチック工業社製）；YMマイクロカット（安川商事社製）が挙げられ、粗粒などをふるい分けるために用いられる篩い装置としては、ウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシーブ、ジャイロシフター（徳寿工作所社製）；バイブラソニックシステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；ミクロシフター（横野産業社製）；円形振動篩い等が挙げられる。

### 【0197】

本発明の画像形成装置の構成の一態様を図2を参照して説明する。この画像形成装置は、転写式電子写真プロセスを利用した現像兼クリーニングプロセス（クリーナーレスシステム）のレーザープリンター（記録装置）である。クリーニングブレードなどのクリーニング部材を有するクリーニングユニットを除去したプロセスカードリッジを有し、現像剤としては磁性一成分系現像剤を使用し、現像剤担持体上の現像剤層と像担持体が非接触となるよう配置される非接触現像の画

像形成装置の例である。

### 【0198】

1は像担持体としての、回転ドラム型O P C感光体であり、時計方向（矢印の方向）に120mm/secの周速度（プロセススピード）をもって回転駆動される。

### 【0199】

2は接触帯電部材としての帯電ローラーである。帯電ローラー2は感光体1に対して弾性に抗して所定の押圧力で圧接させて配設してある。nは感光体1と帯電ローラー2の当接部である帯電当接部である。本態様では、帯電ローラー2は、感光体1との当接部nにおいて対向方向（感光体表面の移動方向と逆方向）に120mm/secの周速度で回転駆動されている。即ち接触帯電部材としての帯電ローラー2の表面は感光体1の表面に対して相対移動速度比200%の相対速度差を有している。

### 【0200】

ここで記述した相対的速度差を示す相対移動速度比は次式で表すことができる。

$$\text{相対移動速度比 } (\%) = | (V_c - V_p) / V_p | \times 100$$

(式中、Vcは帯電部材表面の移動速度、Vpは像担持体表面の移動速度であり、Vcは、当接部において帯電部材表面が像担持体表面と同じ方向に移動するとき、Vpと同符号の値とする。)

### 【0201】

本発明においては、像担持体表面の移動速度とそれに対向する帯電部材表面の相対移動速度比は、10～500%であることが好ましく、20～400%であることがより好ましい。相対移動速度比が、10%未満の場合には、接触帯電部材と像担持体との接触確率を増加させることができず、直接注入帯電による像担持体の帶電性を維持することが難しい。更に、上述の像担持体と接触帯電部材との当接部に介在する現像剤成分全体の量を接触帯電部材と像担持体との摺擦によって制限することにより像担持体の帶電阻害を抑制する効果、及び転写残トナー粒子のパターンを均し現像兼クリーニングでの現像剤の回収性を高める

効果が十分には得られない。相対移動速度比が、500%よりも大きい場合には、帯電部材表面の移動速度を著しく高めることとなるために、像担持体と接触帯電部材との当接部に持ち運ばれた現像剤成分が飛散することによる装置内の汚染を生じ易く、像担持体及び接触帯電部材が摩耗し易くなるあるいは傷の発生を生じ易くなり短寿命化する。

#### 【0202】

また、帯電部材の移動速度が0である場合（帯電部材が静止している状態）は、帯電部材の像担持体との接触点が定点となるため、帯電部材の像担持体への接触部の摩耗または劣化を生じ易く、像担持体の帯電阻害を抑制する効果及び転写残トナー粒子のパターンを均し現像同時クリーニングでの現像剤の回収性を高める効果が低下しやすく好ましくない。

#### 【0203】

また、帯電ローラー2の表面には、塗布量がおよそ一層で均一になるように導電性微粉末が塗布される。

#### 【0204】

また帯電ローラー2の芯金2aには帯電バイアス印加電源S1から-700Vの直流電圧を帯電バイアスとして印加する。本態様では感光体1の表面は帯電ローラー2に対する印加電圧とほぼ等しい電位(-680V)に直接注入帯電方式によって一様に帯電処理される。

#### 【0205】

3はレーザーダイオード及びポリゴンミラー等を含むレーザービームスキャナ（露光器）である。このレーザービームスキャナは、目的の画像情報の時系列電気ディジタル画素信号に対応して強度変調されたレーザー光を出力し、該レーザー光で感光体1の一様帯電面を走査露光しする。この走査露光により回転感光体1に目的の画像情報に対応した静電潜像が形成される。

#### 【0206】

4は現像装置である。感光体1の表面の静電潜像がこの現像装置によりトナー画像として現像される。本態様の現像装置4は、現像剤として負帯電性磁性一成分絶縁現像剤を用いた、非接触型の反転現像装置である。現像剤4dにはトナー

粒子（t）及び導電性微粉末（m）が含有されている。

### 【0207】

4 a は現像剤担持搬送部材としての、マグネットロール 4 b を内包させた直径 16 mm の非磁性現像スリーブである。この現像スリーブ 4 a は感光体に対して 320  $\mu$ m の離間距離をあけて対向配設し、感光体 1 との対向部である現像部（現像領域部）a にて感光体 1 の表面の移動方向と現像スリーブ 4 a の表面の移動方向とが順方向になるように感光体 1 の周速の 110 % の周速比で回転させる。

### 【0208】

この現像スリーブ 4 a 上に弾性ブレード 4 c によって現像剤 4 d が薄層にコートされる。現像剤 4 d は弾性ブレード 4 c によって現像スリーブ 4 a 上での層厚が規制されるとともに電荷が付与される。

### 【0209】

現像スリーブ 4 a にコートされた現像剤 4 d は、現像スリーブ 4 a が回転することによって、感光体 1 と該現像スリーブ 4 a の対向部である現像部 a に搬送される。

### 【0210】

また、現像スリーブ 4 a には現像バイアス印加電源 S 2 より現像バイアス電圧が印加される。現像バイアス電圧は、-420 V の DC 電圧と、周波数 1500 Hz、ピーク間電圧 1600 V（電界強度  $5 \times 10^6$  V/m）の矩形の交流電圧を重畠したもの用いて、現像スリーブ 4 a と感光体 1 の間で一成分ジャンピング現像を行なわせる。

### 【0211】

5 は接触転写手段としての中抵抗の転写ローラーであり、感光体 1 に長手方向の接触長 1 m 当り 98 N の線圧で圧接させて転写ニップ部 b を形成している。この転写ニップ部 b に図示せぬ給紙部から所定のタイミングで記録媒体としての転写材 P が給紙され、かつ転写ローラー 5 に転写バイアス印加電源 S 3 より所定の転写バイアス電圧が印加されることで、感光体 1 側のトナー像が転写ニップ部 b に給紙された転写材 P の面に順次に転写されていく。

### 【0212】

本様態では、転写ローラー5は抵抗が $5 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ のものを用い、+2000Vの直流電圧を印加して転写を行う。即ち、転写ニップ部bに導入された転写材Pはこの転写ニップ部bを挟持搬送されて、その表面側に感光体1の表面に形成担持されているトナー画像が順次に静電気力と押圧力にて転写されていく。

#### 【0213】

6は熱定着方式等の定着装置である。転写ニップ部bに給紙されて感光体1側のトナー像の転写を受けた転写材Pは、感光体1の表面から分離されてこの定着装置6に導入され、トナー像の定着を受けて画像形成物（プリント、コピー）として装置外へ排出される。

#### 【0214】

本様態の画像形成装置はクリーニングユニットを除去しており、転写材Pに対するトナー像転写後の感光体1の表面に残留の転写残りの現像剤（転写残トナー粒子）はクリーナーで除去されることなく、感光体1の回転に伴い帯電当接部nを経由して現像部aに至り、現像装置4において現像兼クリーニング（回収）される。

#### 【0215】

本態様の画像形成装置は、感光体1、帯電ローラー2、現像装置4の3つのプロセス機器を一括して画像形成装置本体に対して着脱自在のプロセスカートリッジとして構成している。プロセスカートリッジ化するプロセス機器の組み合わせ等は上記に限られるものではなく任意である。

#### 【0216】

現像装置4の現像剤4dに混入させた導電性微粉末mは、感光体1側の静電潜像の現像装置4による現像時に、トナー粒子tとともに適量が感光体1側に移行する。

#### 【0217】

感光体1上のトナー画像、すなわちトナー粒子tは、転写部bにおいて転写バイアスの影響で記録媒体である転写材P側に引かれて積極的に転移する。しかし、感光体1上の導電性微粉末mは導電性であるため転写材P側には積極的には転移せず、感光体1上に実質的に付着保持されて残留する。

**【0218】**

本発明においては、画像形成装置はクリーニング工程を有さないため、転写後の感光体1の表面に残存した転写残トナー粒子tおよび導電性微粉末mは、感光体1の回転に伴って感光体1と接触帶電部材である帯電ローラー2との当接部である帯電当接部nに持ち運ばれて、帯電ローラー2に付着或いは混入する。従って、帯電当接部nにこの導電性微粉末mが存在した状態で感光体1の直接注入帯電が行なわれる。

**【0219】**

この導電性微粉末mの存在により、帯電ローラー2にトナー粒子tが付着・混入した場合でも、帯電ローラー2の感光体1への緻密な接触性と接触抵抗を維持できるため、該帯電ローラー2による感光体1の直接注入帯電を行なわせることができる。

**【0220】**

つまり、帯電ローラー2が導電性微粉末mを介して密に感光体1に接触し、導電性微粉末mが感光体1表面を隙間なく摺擦する。これにより帯電ローラー2による感光体1の帯電において、放電現象を用いない安定かつ安全な直接注入帯電が支配的となり、従来のローラー帯電等では得られなかつた高い帯電効率が得られる。従って、帯電ローラー2に印加した電圧とほぼ同等の電位を感光体1に与えることができる。また帯電ローラー2に付着或いは混入した転写残トナー粒子tは、帯電ローラー2から徐々に感光体1上に吐き出されて感光体1表面の移動に伴って現像部aに至り、現像装置4において現像兼クリーニング（回収）される。

**【0221】**

現像兼クリーニングは、転写後に感光体1上に残留したトナー粒子を、画像形成工程の次回以降の現像時（現像後、再度帯電工程、露光工程を介した後の潜像の現像時）において、現像装置のカブリ取りバイアス（現像装置に印加する直流電圧と感光体の表面電位間の電位差であるカブリ取り電位差Vback）によつて回収するものである。本態様における画像形成装置のように反転現像の場合、この現像兼クリーニングは、現像バイアスによる感光体の暗部電位から現像スリ

ープにトナー粒子を回収する電界と、現像スリーブから感光体の明部電位へトナー粒子を付着させる（現像する）電界の作用でなされる。

#### 【0222】

また、画像形成装置が稼働されることで、現像装置4の現像剤に含有された導電性微粉末mが現像部aで感光体1表面に移行し、感光体1表面の移動に伴って転写部bを経て帯電当接部nに持ち運ばれることによって、帯電部nに新しい導電性微粉末mが逐次に供給され続けるため、帯電部nにおいて導電性微粉末mが脱落等で減少したり、帯電部nの導電性微粉末mが劣化するなどしても、帯電性の低下が生じることが防止されて良好な帯電性が安定して維持される。

#### 【0223】

かくして、接触帯電方式、転写方式、トナーリサイクルプロセスの画像形成装置において、接触帯電部材として簡易な帯電ローラー2を用いて均一な帯電性を低印加電圧で与えることができる。しかも帯電ローラー2が転写残トナー粒子により汚染されるにも関わらず、オゾンレスの直接注入帯電を長期に渡り安定に維持させることができ、均一な帯電性を与えることができる。よって、オゾン生成物による障害、帯電不良による障害等のない、簡易な構成、低成本な画像形成装置を得ることができる。

#### 【0224】

また、前述のように導電性微粉末mは帯電性を損なわないために、抵抗値が $1 \times 10^9 \Omega \cdot cm$ 以下である必要があるが、現像部mにおいて現像剤が直接感光体1に接触する接触現像装置を用いた場合には、導電性微粉末mの抵抗値が小さ過ぎると現像剤中の導電性微粉末mを通じて、現像バイアスにより感光体1に電荷注入され、画像カブリが発生してしまう。

#### 【0225】

しかし、本実施態様では現像装置は非接触型現像装置であるので、現像バイアスが感光体1に注入されることがなく、良好な画像を得ることが出来る。また、現像部aにおいて感光体1への電荷注入が生じないため、交流バイアスなど現像スリーブ4aと感光体1間に高電位差を持たせることが可能である。これにより導電性微粉末mが均等に現像されやすくなるため、均一に導電性微粉末mを感光

体1表面に塗布し、帯電部で均一な接触を行い、良好な帯電性を得ることが出来き、良好な画像を得ることが可能となる。

#### 【0226】

帯電ローラー2と感光体1との接触面nでの導電性微粉末mの潤滑効果（摩擦低減効果）により、帯電ローラー2と感光体1との間に容易に効果的に速度差を設けることが可能となる。この潤滑効果により帯電ローラー2と感光ドラム1との摩擦を低減し、駆動トルクが低減し、帯電ローラー2や感光ドラム1の表面の削れ或いは傷を防止できる。また、この速度差を設けることにより、帯電ローラー2と感光体1の相互接触面部（当接部）nにおいて導電性微粉末mが感光体1に接触する機会を格段に増加させ、高い接触性を得ることができる。よって、良好な直接注入帯電が得られ、良好な画像を安定して得ることが可能となる。

#### 【0227】

本実施態様では、帯電ローラー2を回転駆動し、その回転方向は感光体1表面の移動方向とは逆方向に回転するように構成することで、帯電部nに持ち運ばれる感光体1上の転写残トナー粒子を、帯電ローラー2に一時的に回収し、帯電部nに介在する転写残トナー粒子の存在量を均す効果を得ている。このため、転写残トナー粒子の帯電当接部での偏在による帯電不良の発生が防止され、より安定した帯電性が得られる。

#### 【0228】

さらに、帯電ローラー2を逆方向に回転することによって、感光体1上の転写残トナー粒子を感光体1から一旦引き離し帯電を行なうことにより、優位に直接注入帯電を行なうことが可能である。また、導電性微粉末mの帯電ローラー2からの脱落を低減する効果が得られ、導電性微粉末mの帯電ローラー2からの過度の脱落による像担持体の帯電性の低下を起こさない。

#### 【0229】

また、帯電の阻害因子である接触帯電部材に付着・混入した転写残トナーを、画像記録装置の、例えば紙間等の非画像記録時において接触帯電部材から効率よく排除させるモード（接触帯電部材清掃モード）を具備させて、これにより接触帯電部材の転写残トナーによる汚染レベルを通常時には低く維持させる画像形成

方法に本発明に係るトナーを用いれば、さらに良好な帶電性、画像特性を長期に渡り安定に維持できる。

### 【0230】

即ち、接触帶電部材清掃モードを設けて接触帶電部材にDC+ACの電圧を印加するとともに、接触帶電部材に導電性微粉末を担持させることで、接触帶電部材を汚染している転写残トナーを効率良く吐き出し、画像比率が高い画像形成後の帶電特性についても高い帶電性能をできる。

### 【0231】

従来、接触帶電部材とトナーは強固に付着していたが、これらの間に帶電促進粒子として導電性微粉末を介在させ、5～1000HzのACバイアスを印加することで、接触帶電部材とトナーの付着力を低減し、接触帶電部材と像担持体に適当な電位差を生じさせることで接触帶電部材の清掃を迅速に行えるのである。つまり、直接注入による帶電方式は、印加電圧と凡そ等しい帶電電位が得られるため、接触帶電部材と像担持体の間で電位差を生じ難い方式であり、本発明に係る導電性微粉末を用いても完全な部材の清掃は行われにくい。そこで、帶電部の前後でバイアスに差が生じやすい5～1000Hzの周波数がトナー吐き出しのために望ましい条件となるのである。

### 【0232】

周波数が5Hz未満であると、周波数に対応して感光体上に電位ムラが発生し、それに呼応して画像濃度ムラが発生しやすい。一方、1000Hzを超えるとトナーの動きが追従できなくなり、清掃効果が薄まり、帶電性が低下しやすい。

### 【0233】

なお、本発明に係るトナーを直接注入帶電工程を含むクリーナレスシステムで用いる場合、使用される感光体が、少なくとも導電性支持体上に感光層及び電荷注入層を有し、該電荷注入層の膜厚をd(μm)としたとき、電荷注入層上で測定した弾性変形率We(OCL)(%)と該感光層上で測定した弾性変形率We(CTL)(%)の関係が下記の近似式(3)を満たす場合に、画像上のカブリと帶電性に良好な性能を示す。

$$-0.71 \times d + We(CTL) \leq We(OCL)$$

$$\leq 0.03 \times d^3 - 0.89 \times d^2 + 8.43 \times d + We \quad (CTL) \quad 式(3)$$

但し、 $We\% = We / (We + Wr) \times 100$

$We$  : 弹性変形の仕事量 (nJ) 、  $Wr$  : 塑性変形の仕事量 (nJ)

(なお、測定環境は 23°C / 55% RH である。)

#### 【0234】

感光体表面の弾性変形率を上記範囲内に制御すれば、右辺以下とすることで導電性微粉末の埋め込みを防ぎカブリを抑えつつ、左辺以上とすることで感光体表面の削れを防ぎ、良好な帯電性を維持できる。

#### 【0235】

電荷注入層を形成させる場合、導電性粒子を用いることが好ましく、用いられる導電性粒子としては、金属、金属酸化物及びカーボンブラック等が挙げられ、これらは、単独で用いることも 2 種以上を組み合わせて用いることもできる。2 種以上を組み合わせて用いる場合は、単に混合しても、固溶体や融着の形にしてよい。

#### 【0236】

本発明において用いられる導電性粒子の平均粒径は、電荷注入層の透明性の点で  $0.3 \mu m$  以下が好ましく、特には  $0.1 \mu m$  以下が好ましい。

#### 【0237】

こういった導電性粒子の中でも透明性の点で金属酸化物を用いることが好ましく、先述したように、特にトナーに添加する導電性微粉末と同一の金属元素から構成されている場合、帯電性が良好となる。

#### 【0238】

ここで、トナー中に含まれる導電性微粉末の諸物性を測定する場合は、クリーナレスシステムにおいて清掃モードの無い条件で多数枚の印字を行った後、トナー容器 4 を取り外して図には示されていないクリーナを取り付け、次に常時清掃モードの状態でプリンタを作動させることによりクリーナ容器中に導電性微粉末を採取し、十分量を捕集できるまで繰り返してから各測定を行う。

#### 【0239】

#### 【実施例】

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。尚、以下の配合における部数は全て質量部である。

### 【0240】

#### [導電性微粉末A-1の製造例]

酸性の塩化スズ水溶液を60～80℃に制御し、そこにアンモニア水溶液を添加して沈殿物を生成させ、ろ過、洗浄して導電性微粒子のスラリーを得た。得られたスラリーを乾燥、解碎した後、窒素雰囲気下で500℃で2時間、さらに窒素／水素混合ガス雰囲気下で500℃で1時間焼成し、再度解碎して金属化合物微粒子を得た。得られた金属化合物微粒子をメチルハイドロジェンシリコーンオイル3.5質量部で表面処理を行った。表面処理方法としては、加熱型混合機に金属化合物微粒子100質量部とトルエンで希釈したメチルハイドロジェンシリコーンオイル3.5質量部とを加え、80℃で攪拌混合しながら溶媒を除去した。その後混合を続けながら120℃で30分間加熱処理を行った。室温に戻した後に解碎処理を行った。得られた導電性微粉末A-1の物性は、体積抵抗 $8 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ 、 $D_{50} = 1.3 \mu\text{m}$ であった。

### 【0241】

#### [導電性微粉末A-2の製造例]

金属化合物微粒子の製造例1において、塩化スズ濃度、アンモニア水溶液の添加速度、焼成温度及び焼成時間を適宜調整して金属化合物微粒子を製造し、加熱型混合機中、100質量部の金属化合物微粒子に対し、エタノール100質量部にiso-ブチルトリメトキシラン2質量部を加えた溶液を噴霧しながら80℃で攪拌混合し、噴霧終了後さらに120℃に昇温して30分間の加熱処理を行った。取り出し後、室温まで冷却し、解碎して表面処理を施した導電性微粉末A-2を得た。得られた微粒子の諸物性を表1に示す。

### 【0242】

#### [導電性微粉末A-3の製造例]

塩化スズと塩化アンチモンを、スズとアンチモンのモル比が100:7となるよう混合溶解したpH約1の塩酸水溶液を80℃とし、そこに水酸化ナトリウム

水溶液を添加して、共沈物を生成させ、ろ過、洗浄して導電性微粒子のスラリーを得た。得られたスラリーを乾燥、解碎した後、500℃で3時間焼成し、再度解碎して金属化合物微粒子を得た。その後、加熱型混合機中、100質量部の金属化合物微粒子に対し、エタノール100質量部にトリメチルエトキシシラン1.5質量部を加えた溶液を噴霧しながら80℃で搅拌混合し、噴霧終了後さらに120℃に昇温して30分間の加熱処理を行った。取り出し後、室温まで冷却し、解碎して表面処理を施した導電性微粉末A-3を得た。得られた微粉末の諸物性を表1に示す。

#### 【0243】

##### [導電性微粉末A-4, 7の製造例]

金属化合物微粒子A-3の製造例において、塩化スズ濃度、スズとアンチモンのモル比、水酸化ナトリウム水溶液の添加速度、焼成温度及び焼成時間を適宜調整した後、表面処理を施して導電性微粉末A-4及び表面処理を行わずにA-7を得た。得られた微粉末の諸物性を表1に示す。

#### 【0244】

##### [導電性微粉末A-5, 6の製造例]

炭酸アンモニウム水溶液と硫酸アルミニウム水溶液を混合し、酸化亜鉛を分散した水溶液中に入れて60℃にて1時間搅拌後、ろ過して水洗し、スラリーを得た。このスラリーをイオン交換水中に分散して30℃に保ちながら炭酸ガスを4時間吹き込んだ。しばらく静置した後、上澄みを捨て、残ったスラリーをスプレードライヤーで噴霧乾燥し、乾燥粉体を得た。この粉体を250℃で5時間加熱分解し、導電性酸化亜鉛微粉末A-5, 6を得た。得られた微粉末の諸物性を表1に示す。

#### 【0245】

##### [現像剤の製造例1]

###### 材料構成

- ・ 結着樹脂 100質量部  
(スチレンーアクリル樹脂 (DSC測定によるガラス転移温度 Tgが58℃、酸価23.0mgKOH/g、GPCによるMn (数平均分子量) 7000、

M<sub>w</sub> (重量平均分子量) 400000、モノマー比：スチレン72.5質量部、n-ブチルアクリレート20質量部、モノ-n-ブチルマレート7質量部、ジビニルベンゼン0.5質量部)

・磁性酸化鉄 95質量部

(平均粒径：0.20 μm、BET比表面積：8.0 m<sup>2</sup>/g、抗磁力：3.7 kA/m、飽和磁化：82.3 Am<sup>2</sup>/kg、残留磁化：4.0 Am<sup>2</sup>/kg)

・ポリエチレンワックス (融点110℃) 4質量部

・荷電制御剤 (アゾ化合物の鉄錯体) 2質量部

上記化合物を、130℃に加熱された二軸エクストルーダーで溶融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎した。粉碎はターボミル（ターボ工業社製）を用い、機械式粉碎を行った。得られた微粉碎物をコアンダ効果を利用した多分割分級装置（日鉄鉱業社製エルボジェット分級機）で、超微粉および粗粉を厳密に分級除去してトナー粒子1を得た。得られたトナー粒子1の重量平均径は8.0 μmであった。

### 【0246】

次に、

・上記トナー粒子1 100質量部

・一次粒径12nmの疎水性シリカB-1 1.0質量部

(ジメチルシリコーンオイルとヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された、BET 115 m<sup>2</sup>/g のもの)

・導電性微粉末A-1 0.4質量部

上記の材料をヘンシェルミキサーFM10C/1（三井鉱山株式会社製）にてまず無機微粉末B-1を70 s<sup>-1</sup>で2分間混合し、その後導電性微粉末を添加してさらに33 s<sup>-1</sup>で1分間混合して現像剤1を得た。この現像剤1の、780 nmの波長光の透過率に対するメタノール濃度のグラフを図1に示す。C80が62%，C10が64%であった。また、無機微粉末の遊離率aは1.3%，導電性微粉末の遊離率bは88%であった。トナー処方及び物性を表3に示す。

### 【0247】

[現像剤の製造例 2~4, 7, 9~12]

製造例 1 と同様にトナー粒子 1 を使用して表 1 に示した導電性微粉末と表 2 に示した無機微粉末を使用し、表 3 に記載の処方及び、外添条件にて現像剤 2 ~ 4 , 7, 9 ~ 12 を得た。得られた現像剤の濡れ性、遊離率の物性を表 3 示す。

### 【0248】

[現像剤の製造例 5, 6]

#### 材料構成

・ 結着樹脂	100 質量部
(ポリエステル樹脂 (DSC 測定によるガラス転移温度 $T_g$ が 57°C、酸価 32 . 0 mg KOH/g、GPC による $M_w/M_n = 16.9$ 、モノマー比 : BPA - PO : 70 mol、BPA - EO : 30, mol、TPA : 90 mol、TMA : 40 mol)	
・ 磁性酸化鉄	95 質量部
(平均粒径 : 0.20 $\mu\text{m}$ 、 BET 比表面積 : 8.0 $\text{m}^2/\text{g}$ 、抗磁力 : 3.7 kA/m、飽和磁化 : 82.3 Am <sup>2</sup> /kg、残留磁化 : 4.0 Am <sup>2</sup> /kg)	
・ ポリエチレンワックス (融点 110°C)	4 質量部
・ 荷電制御剤 (アゾ化合物の鉄錯体)	2 質量部

上記化合物を、130°C に加熱された二軸エクストルーダーで溶融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎した。粉碎工程は衝突式気流粉碎を用いた微粉碎機で粉碎し、得られた微粉碎物をコアンダ効果を利用した多分割分級装置 (日鉄鉱業社製エルボジェット分級機) で、超微粉および粗粉を厳密に分級除去してトナー粒子 5 を得た。得られたトナー粒子 5 の重量平均径は 8.0  $\mu\text{m}$  であった。

### 【0249】

製造例 1 と同様にトナー粒子 5 を使用して表 1 に示した導電性微粉末と表 2 に示した無機微粉末を使用し、表 3 に記載の処方及び、外添条件にて現像剤 5, 6 を得た。

### 【0250】

[現像剤の製造例 8]

トナー粒子 1 を用いて、300°C の熱風中を瞬間的に通過させる処理を行い、

トナー粒子8を得た。

#### 【0251】

製造例1と同様にトナー粒子8を使用して表1に示した導電性微粉末と表2に示した無機微粉末を使用し、表3に記載の処方及び、外添条件にて現像剤8を得た。

#### 【0252】

##### [感光体の製造例1]

φ30mm×260.5mmのアルミニウムシリンダーを支持体として、この上にポリアミド樹脂のメタノール溶液を浸漬法で塗布し、膜厚が0.5μmの下引き層を設けた。

#### 【0253】

オキシチタニウムフタロシアニン顔料4質量部、ポリビニルブチラール樹脂2質量部及びシクロヘキサン80質量部を、サンドミル装置で4時間ほど分散した。この分散液を前記下引き層上に塗布し、0.2μmの電荷発生層を形成した。

#### 【0254】

次いで、トリフェニルアミン化合物10質量部、及びポリカーボネート樹脂10質量部を、モノクロロベンゼン100質量部に溶解した。この溶液を、前記電荷発生層上に塗布し、熱風乾燥し、膜厚が20μmの電荷輸送層を形成した。

#### 【0255】

次に、電荷注入層として、シリコーンオイルで表面処理したアンチモンドープ酸化スズ微粒子50質量部をエタノール150質量部中に分散し、更に、ポリテトラフルオロエチレン微粒子20質量部を加えて分散した。その後、レゾール型熱硬化型フェノール樹脂を樹脂成分として150質量部を溶解し、調合液とした。

#### 【0256】

この調合液を用いて、先の電荷輸送層上に浸漬塗布法により、膜を形成し、熱風乾燥して電荷注入層を形成して感光体1を得た。この時、感光体1の電荷注入層の膜厚測定は、薄膜のため光の干渉による瞬間マルチ測光システムMCPD-2

000（大塚電子（株）製）を用いて測定し、その膜厚は $2\text{ }\mu\text{m}$ であった。その他の膜厚測定法としては、感光体の膜の断面をSEM等で直接観察測定することもできる。

### 【0257】

弾性変形率We %の測定は、前述したフィッシャー硬度計（H100VP-HCU）を用いて行った。弾性変形率We %は、四角錐で先端の対面角 $136^\circ$ のダイヤモンド圧子で荷重をかけて測定する膜に $1\text{ }\mu\text{m}$ まで押し込み、荷重をかけた状態での押し込み深さを電気的に検出して読みとる。弾性変形率We %は、前述の通りに、弾性変形の仕事量We (nJ)と塑性変形の仕事量Wr (nJ)より、前記式を用いて得られる。測定は、同一サンプルで測定位置を変化させ10回行い、最大値と最小値を除く8点の平均で求めた。

### 【0258】

電荷注入層上からの弾性変形率{|We (OCL)|}の測定は、電子写真感光体の電荷注入層上から直接測定し、感光層の弾性変形率{|We (CTL)|}の測定は、電荷注入層を取り除いた後の感光層上で測定した。電荷注入層を取り除く方法としては、キヤノン（株）製ドラム研磨装置にてラッピングテープ（C2000：富士写真フィルム（株）製）を用いて行ったが、これに限定されるものではない。しかしながら、感光層の硬度測定は、なるべく電荷注入層を研磨し過ぎて感光層まで研磨しないように膜厚を順次測定しながら、また表面を観察しながら、電荷注入層が全てなくなるところで測定する。しかしながら、感光層の残膜厚が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上ある時は、ほぼ同じ値が得られることは確認されており、感光層を研磨し過ぎても、感光層の残膜厚が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上ある場合は、ほぼ同じ値が得られる。しかしながら、できるだけ電荷注入層がなくなり、感光層ができるだけ研磨しないような状態で測定するのがより好ましい。

### 【0259】

感光体1の弾性変形率We (CTL)は4.2となり、式(3)の下限（左辺）4.0.6、式(3)の上限（右辺）は5.5.5となった。これに対し、We (OCL)は55.5%であった。

### 【0260】

### [帶電部材の製造例 1]

直径 6 mm、長さ 264 mm の S U S ローラを芯金とし、芯金上にウレタン樹脂、導電性物質としてのカーボンブラック、硫化剤、発泡剤等を処方した中抵抗の発泡ウレタン層をローラ状に形成し、さらに切削研磨し形状及び表面性を整え、可撓性部材として直径 12 mm、長さ 234 mm の帶電部材 1 を作製した。

### 【0261】

得られた帶電部材 1 は、抵抗値が  $105 \Omega \text{ cm}$  であり、硬度がアスカーカー C 硬度で 30 度であった。

### 【0262】

#### <実施例 1>

本例の画像形成装置の全体的な概略構成を図 2 に示す。図 2 は転写式電子写真プロセスを利用した現像同時クリーニングプロセス（クリーナレスシステム）のレーザプリンタ（記録装置）である。クリーニングブレード等のクリーニング部材を有するクリーニング手段を除去したプロセスカードリッジを有し、トナーとしてはトナー 1 を使用し、トナー担持体上のトナー層と像担持体が非接触となるよう配置される非接触現像法を用いる。

### 【0263】

像担持体としての、感光体 1 は、製造例 1 で得られた感光体であり、矢印の X 方向に  $94 \text{ mm/sec}$  の周速度（プロセススピード）をもって回転駆動される。

### 【0264】

接触帶電部材としては、上記帶電部材の製造例 1 で得られた帶電部材 1 が帶電ローラ 2 として用いられ、図に示すように帶電ローラ 2 は感光体 1 に対して弾性に抗して所定の押圧力で圧接させて配設してある。n は感光体 1 と帶電ローラ 2 の当接部である帶電当接部である。本例では、帶電ローラ 2 は感光体 1 との接触面である帶電当接部 n において対向方向（矢印 Y 方向）に 100 % の周速で回転駆動されている。帶電ローラ 2 の表面は感光体 1 の表面に対して、相対移動速度比 200 % の相対速度差を有している。また、帶電ローラ 2 の表面には、塗布量がおよそ  $1 \times 10^4$  個/ $\text{mm}^2$  で均一になるように前記導電性微粉末 A-1 が塗布

されている。

### 【0265】

また帯電ローラ2の芯金2aには、帯電バイアス印加電源S1から-650Vの直流電圧を帯電バイアスとして印加するようにした。本例では感光体1の表面は帯電ローラ2に対する印加電圧とほぼ等しい電位(-630V)に直接注入帯電方式にて一様に帯電処理される。

### 【0266】

露光手段であるレーザダイオード・ポリゴンミラー等を含むレーザビームスキヤナ(露光器)3は、目的の画像情報の時系列電気デジタル画素信号に対応して強度変調されたレーザ光を出力し、該レーザ光で上記感光体1の一様帯電面を走査露光する。この走査露光により回転感光体1の面に目的の画像情報に対応した静電潜像が形成される。現像手段としての現像装置4により、感光体1の表面の静電潜像はトナー像として現像される。

### 【0267】

本例の現像装置4は、トナーとしてトナー1を用いた、非接触型の反転現像装置である。

### 【0268】

トナー担持体として、下記の構成の層厚約7μm、JIS中心線平均粗さ(Ra)1.0μmの樹脂層を、表面をプラストした直径16mmのアルミニウム円筒上に形成した現像スリーブ4aを使用し、現像磁極90mT(900ガウス)のマグネットロールを内包し、トナー層厚規制部材として厚み1.0mm、自由長1.5mmのウレタン製の弾性ブレード4cを29.4N/m(30g/cm)の線圧で当接させた。感光体1と現像スリーブ4aとの間隙は290μmとした。

・フェノール樹脂	100質量部
・グラファイト(体積平均粒径約7μm)	90質量部
・カーボンブラック	10質量部

### 【0269】

また、現像スリーブ4aは、感光体1との対向部である現像部a(現像領域部

) にて感光体1の回転方向と順方向(矢印W方向)に感光体1の周速の120%の周速で回転させる。

#### 【0270】

この現像スリーブ4aに弾性ブレード24cでトナーが薄層にコートされる。トナーは弾性ブレード4cで現像スリーブ4aに対する層厚が規制され、また電荷が付与される。この時、現像スリーブ4aにコートされたトナー量は、16g/m<sup>2</sup>であった。

#### 【0271】

現像スリーブ4aにコートされたトナーは、現像スリーブ4aの回転により、感光体1と現像スリーブ4aの対向部である現像部aに搬送される。また、スリーブ4aには現像バイアス印加電源S2より現像バイアス電圧が印加される。現像バイアス電圧は、-440Vの直流電圧と、周波数1600Hz、ピーク間電圧1500V(電界強度 $5 \times 10^6$ V/m)の矩形の交流電圧を重畠したものを用い、現像スリーブ4aと感光体1の間、現像部aで1成分ジャンピング現像を行わせた。

#### 【0272】

接触転写手段としての中抵抗の転写ローラ5は、感光体1に98N/m(100g/cm)の線圧で圧接させて転写当接部bを形成させてある。この転写当接部bに不図示の給紙部から所定のタイミングで転写材Pが給紙され、かつ転写ローラ5に転写バイアス印加電源S3から所定の転写バイアス電圧が印加されることで、感光体1側のトナー像が転写当接部bに給紙された転写材Pの面に順次に転写されていく。

#### 【0273】

本例では転写ローラ5の体積抵抗値は $5 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ のものを用い、+2000Vの直流電圧を印加して転写を行った。即ち、転写当接部bに導入された転写材Pはこの転写当接部bを挟持搬送されて、その表面側に感光体1の表面に形成担持されているトナー像が順次に静電気力と押圧力にて転写されていく。転写当接部bに給紙されて感光体1側のトナー像の転写を受けた転写材Pは感光体の表面から分離されて、定着手段である熱定着方式等の定着装置6に導入され、ト

ナー像の定着を受けて画像形成物（プリント、コピー）として装置外へ排出される。

#### 【0274】

本例の画像形成装置はクリーニング手段を除去しており、転写材Pに対するトナー像転写後の感光体1の表面に残留の転写残トナーはクリーナで除去されるとなく、感光体1の回転にともない帯電当接部nを経由して現像部aに至り、現像装置4において現像同時クリーニング（回収）される。

#### 【0275】

従来、トナーは絶縁体であるため帯電当接部nへの転写残トナーの混入は感光体の帯電において帯電不良を生じさせる因子である。しかしこの場合でも、BET値の大きい金属化合物微粒子1が感光体1と帯電ローラ2との帯電当接部nに介存することにより、帯電ローラ2の感光体1への緻密な接触性と接触抵抗を維持できるため、帯電ローラ2の転写残トナーによる汚染にかかわらず、低印加電圧でオゾンレスの直接帶電を長期に渡り安定に維持させることができ、均一な帶電性を与えることが出来る。

#### 【0276】

また、本実施例では、プリンタの非画像記録時である紙間時において、シーケンス制御回路により帯電バイアス印加電源のスイッチを切り換え、直流電圧に交流電圧を直列に接続化することにより、帯電ローラ2の芯金2aに  
DC電圧：-650V  
AC電圧：ピーク間電圧200V、周波数500Hzの矩形波の重畠電圧を印加させている。

#### 【0277】

またこの紙間時において、現像装置4の現像スリープ4aには、画像記録時と同じく、

DC電圧：-440V

AC電圧：ピーク間電圧1500V、周波数1.6kHz、矩形波の重畠電圧を印加した。

#### 【0278】

これらのバイアス関係を維持することにより、帯電ローラ2上で負に摩擦帯電されたトナーを感光体1上に現像し（帯電ローラ2上のトナーの感光体1側への吐き出し）、更にそのトナーを現像装置4のバックコントラストで回収することができる。

### 【0279】

本実施例では、上記画像形成装置に320gのトナー1を充填して、印字面積比率2%の横ラインのみからなる画像パターンにより、トナーカートリッジ内でトナー量が少なくなるまで使用した。転写材としては75g/m<sup>2</sup>のA4コピー紙を用い、高温高湿環境下（30°C, 80%RH），常温常湿環境下（23.5°C, 60%RH），低温恒湿環境下（15°C, 10%RH）で一枚間欠で500枚のプリントを行い耐久初期、5000枚耐久時、一日放置時について以下の評価を行った。結果は表4～6に示した。

### 【0280】

#### [評価]

転写効率は、ベタ黒画像転写後の感光体上の転写残トナーをマイラーテープによりテーピングしてはぎ取り、紙上に貼ったもののマクベス濃度の値をC、転写後定着前のトナーの載った紙上にマイラーテープを貼ったもののマクベス濃度をD、未使用の紙上に貼ったマイラーテープのマクベス濃度をEとした時、近似的に以下の式で計算した。転写効率は80%以上であれば実用上問題の無い画像である。

$$\text{転写効率} (\%) = (D - C) / (D - E) \times 100$$

### 【0281】

ドット再現性は、静電潜像電界によって電界が閉じやすく、再現しにくい600dpiにおける小径孤立1ドットの再現性によって評価した。

◎：非常に良好、100個中の欠損が5個以下

○：良好、100個中の欠損が6～10個

△：実用可、100個中の欠損が11～20個

×：実用不可、100個中の欠損が20個以上

### 【0282】

紙上カブリの測定は、東京電色社製のREFLECTMETER MODEL TC-6DSを使用して測定した。フィルターは、グリーンフィルターを用いた。カブリの数値は、ベタ白画像で下記の式より算出した。紙上カブリは、2.0%以下であれば良好な画像である。

$$\text{カブリ (反射率) (\%)} = \text{標準紙上の反射率 (\%)} - \text{サンプル非画像部の反射率 (\%)}$$

### 【0283】

画像濃度はマクベス濃度計RD918（マクベス社製）で測定した。

### 【0284】

帶電性は、上端部（画像先端部から3cm幅）がベタ画像及び非画像の混合画像で、画像先端部から3cm以降が均一な中間調である画像パターン、即ち帶電ゴーストの発生しやすいゴースト画像により評価した。中間調部において、非画像対応部の画像濃度と、帶電性の不良でより濃く現像されるベタ画像対応部の画像濃度を測定し、両者の差を求めた。

- ◎：非常に良好、両者の差が0.05未満
- ：良好、両者の差が0.05以上0.1未満
- △：実用可、両者の差が0.1以上0.2未満
- ×：実用不可、両者の差が0.2以上

### 【0285】

トナーリサイクル性は転写残が最も多くなるベタ黒を5枚連続で通紙したのち連続でベタ白を通紙する。このとき、転写残が多く回収しきれない場合はカブリとして紙上に発生する。このときのカブリの値でトナーリサイクル性を評価した。この場合も2%以下であれば良好な画像と言える。

### 【0286】

<実施例2～8、比較例1～4>

表3に示すトナー処方及び物性のものに変える以外は実施例1と同様に評価した。結果は表4～6に示す通りであった。

### 【0287】

【表1】

## 導電性微粉末の諸特性

	材質	表面処理	体積平均粒径 Da(μm)	抵抗(Ω・cm)
A-1	酸化錫(酸素欠損型)	メチルエトキシジン シリコーンオイル 3.5 質量部	1.3	$8 \times 10^2$
A-2	酸化錫(酸素欠損型)	ISO-ブチルリバキシラン 2 質量部	1.6	$7.5 \times 10^2$
A-3	酸化錫(アンチモンド-ア°)	メチルエトキシジラン 1.5 質量部	3.0	$7 \times 10^1$
A-4	酸化錫(アンチモンド-ア°)	メチルエトキシジラン 1.0 質量部	0.8	$5 \times 10^1$
A-5	酸化亜鉛(アルミド-ア°)	未処理	4.2	$1.2 \times 10^8$
A-6	酸化亜鉛(アルミド-ア°)	未処理	3.4	$1.6 \times 10^8$
A-7	酸化錫(アンチモンド-ア°)	未処理	0.5	$2 \times 10^1$

【0288】

【表2】

	材質	表面処理	一次粒径 Db(mm)	BET(m <sup>2</sup> /g)
B-1	乾式シリカ	ヘキサメチルジアザン処理後 シリコーンオイル処理	12	115
B-2	乾式シリカ	シリコーンオイル処理	12	130
B-3	乾式シリカ	ヘキサメチルジアザン処理	17	160
B-4	乾式シリカ	未処理	12	210
B-5	酸化チタン	ヘキサメチルジアザン処理	35	45
B-6	酸化アルミニウム	ビニルトリメチジケン処理	41	55
B-7	乾式シリカ	未処理	145	15

無機微粉末の諸特性

【0289】

## 【表3】

	†-No.	導電性 微粉末 (質量%)	添加量 (質量%)	無機 微粉末 (質量%)	添加量 (質量%)	外添条件	初期 pH	濃度	C80	C10	遊離率 a	遊離率 b
実施例 1	1	A-1	1.0	B-1	1.0	B-1:70s <sup>-1</sup> ×2min+A-1:33s <sup>-1</sup> ×1min	40%	62%	64%	88%	1.30%	
実施例 2	2	A-2	1.0	B-3	1.0	B-3:70s <sup>-1</sup> ×2min+A-2:33s <sup>-1</sup> ×1min	40%	58%	61%	84%	1.90%	
実施例 3	3	A-3	1.0	B-4	1.0	B-4:70s <sup>-1</sup> ×2min+A-3:33s <sup>-1</sup> ×1min	40%	55%	62%	70%	0.90%	
実施例 4	4	A-1	1.0	B-2	1.0	B-2:70s <sup>-1</sup> ×2min+A-4:33s <sup>-1</sup> ×1min	40%	59%	68%	75%	1.10%	
実施例 5	5	A-4	0.8	B-6	1.2	B-1:70s <sup>-1</sup> ×2min+A-1:70s <sup>-1</sup> ×1min	30%	39%	41%	52%	0.90%	
実施例 6	6	A-2	1.2	B-3	0.9	B-3:70s <sup>-1</sup> ×2min+A-2:70s <sup>-1</sup> ×1min	30%	38%	58%	48%	1.10%	
実施例 7	7	A-6	1.3	B-1	1.0	B-1:70s <sup>-1</sup> ×2min+A-6:70s <sup>-1</sup> ×1min	40%	55%	64%	42%	0.80%	
実施例 8	8	A-7	0.7	B-5	1.2	B-5:50s <sup>-1</sup> ×2min+A-4:50s <sup>-1</sup> ×1min	70%	81%	83%	80%	4.20%	
比較例 1	9	A-4	1.2	B-2	1.0	同時 : 70s <sup>-1</sup> ×2min	40%	44%	68%	38%	1.80%	
比較例 2	10	A-5	1.6	B-4	1.2	同時 : 70s <sup>-1</sup> ×2min	30%	41%	49%	26%	2.10%	
比較例 3	11	A-6	1.6	B-6	1.3	同時 : 70s <sup>-1</sup> ×3min	40%	47%	57%	16%	5.10%	
比較例 4	12	A-7	1.2	B-7	2.0	B-7:70s <sup>-1</sup> ×2min+A-7:33s <sup>-1</sup> ×1min	40%	44%	50%	1.30%	2.40%	

## 【0290】

【表4】

	初期						5000枚耐久後						一日放置後					
	濃度 カブリ (%)	転写率 (%)	帯電性 トヤー	トヤー 回収性 ドット 再現性 トヤー	トヤー 回収性 ドット 再現性 トヤー	濃度 カブリ (%)	転写率 (%)	帯電性 トヤー 回収性 ドット 再現性 トヤー										
実施例1	1.44	0.5	84	A	1.5	A	1.44	1.8	87	A	1.6	A	1.44	1.6	86	A	1.7	A
実施例2	1.48	1.1	83	A	1.3	A	1.49	1.9	85	A	1.9	A	1.47	1.9	82	B	1.9	B
実施例3	1.45	0.8	82	A	1.0	A	1.40	1.5	83	A	1.9	B	1.38	1.7	81	B	1.9	B
実施例4	1.43	0.6	85	A	1.3	A	1.43	1.7	88	A	1.5	A	1.43	1.7	86	A	1.7	A
実施例5	1.44	0.8	83	A	1.6	A	1.38	2.0	75	B	2.0	B	1.35	2.0	75	B	2.1	B
実施例6	1.43	0.9	82	A	1.5	A	1.41	1.9	83	A	1.9	B	1.38	2.0	81	B	2.0	B
実施例7	1.43	1.1	85	A	1.8	A	1.43	1.8	83	B	2.0	B	1.42	1.9	81	B	1.9	B
実施例8	1.38	1.8	78	B	1.5	B	1.36	1.8	79	B	1.9	B	1.40	1.9	79	B	1.9	B
比較例1	1.39	1.8	78	B	2.1	B	1.34	2.1	75	C	3.0	C	1.30	2.1	75	C	3.0	C
比較例2	1.35	2.0	70	B	3.0	B	1.30	2.5	68	D	3.5	D	1.28	2.5	68	D	3.5	D
比較例3	1.36	2.1	72	B	2.8	B	1.33	3.0	66	D	4.0	D	1.25	3.3	65	D	4.1	D
比較例4	1.22	3.0	65	C	3.0	C	1.17	4.0	60	D	4.1	D	1.10	4.1	61	D	4.3	D

【0291】

【表5】

	初期				5000枚耐久後				一日放置後			
	濃度 ガラス (%)	転写率 (%)	帯電性 トット 回収性 (%)	トット 再現性 (%)	濃度 ガラス (%)	転写率 (%)	帯電性 トット 回収性 (%)	トット 再現性 (%)	濃度 ガラス (%)	転写率 (%)	帯電性 トット 回収性 (%)	トット 再現性 (%)
実施例1	1.44	0.5	84	A	1.4	A	1.45	1.5	86	A	1.6	A
実施例2	1.46	0.9	83	A	1.4	A	1.45	1.1	85	A	1.6	A
実施例3	1.45	0.8	82	A	1.0	A	1.40	1.5	83	A	1.9	A
実施例4	1.48	0.7	83	A	1.3	A	1.43	1.7	84	A	1.5	A
実施例5	1.44	0.5	84	A	1.2	A	1.41	1.5	85	A	1.4	B
実施例6	1.48	0.6	82	A	1.6	A	1.40	1.6	83	A	2.1	B
実施例7	1.43	0.7	84	A	1.4	A	1.42	1.7	87	A	1.6	A
実施例8	1.38	1.2	80	A	1.3	B	1.35	1.6	79	A	1.7	B
比較例1	1.40	1.5	78	A	2.1	A	1.37	2.1	75	B	3.0	B
比較例2	1.39	1.6	74	A	2.5	B	1.33	2.4	68	B	3.3	C
比較例3	1.37	1.4	72	B	2.4	A	1.34	2.0	67	C	3.4	B
比較例4	1.35	2.5	68	B	2.8	C	1.28	2.9	61	C	3.6	C
											1.10	2.8
											61	C
											3.7	C

【0292】

【表6】

	初期						5000枚耐久後						一日放置後					
	濃度 カーボ (%)	転写率 (%)	帯電性 回収性	ドット 再現性	ドット 回収性	カーボ 濃度 (%)	転写率 (%)	帯電性 回収性	ドット 再現性	ドット 回収性	カーボ 濃度 (%)	転写率 (%)	帯電性 回収性	ドット 再現性	ドット 回収性	カーボ 濃度 (%)	転写率 (%)	帯電性 回収性
実施例1	1.45	1.1	84	A	1.5	A	1.44	1.7	86	A	1.9	A	1.43	1.6	86	A	1.7	A
実施例2	1.48	1.5	83	A	1.3	A	1.50	1.9	84	A	2.1	A	1.47	1.9	83	B	2.0	B
実施例3	1.44	1.3	82	A	1.0	A	1.48	1.5	85	A	1.8	B	1.45	1.7	84	B	1.9	B
実施例4	1.46	1.1	85	A	1.3	A	1.47	1.7	86	A	2.3	A	1.46	1.7	85	A	2.3	A
実施例5	1.43	1.8	83	A	1.6	A	1.46	2.0	78	B	2.2	B	1.44	2.0	77	B	2.1	B
実施例6	1.48	1.6	82	B	1.5	B	1.48	1.9	82	B	2.3	B	1.47	2.1	83	B	2.4	B
実施例7	1.47	1.4	85	A	1.8	A	1.49	1.8	81	B	2.1	B	1.46	1.7	80	B	2.0	B
実施例8	1.37	1.8	78	B	1.5	B	1.35	1.8	82	B	2.3	C	1.37	2.0	77	B	1.9	C
比較例1	1.39	1.8	78	B	2.1	B	1.33	2.2	77	C	3.1	C	1.32	2.1	76	C	4.0	C
比較例2	1.40	2.2	70	B	3.0	B	1.34	2.5	65	D	3.5	D	1.35	2.6	65	D	4.3	D
比較例3	1.39	2.5	72	B	2.8	B	1.30	3.3	67	D	3.7	D	1.28	3.2	67	D	4.9	D
比較例4	1.28	3.1	65	C	3.0	C	1.18	3.8	62	D	3.9	D	1.15	4.0	60	D	5.5	D

## 【0293】

## 【発明の効果】

本発明によれば接触帯電工程を含む画像形成方法に使用した場合に、オゾンな

どの放電生成物の生成が実質的になく、低い印加電圧で均一な像担持体の帯電が得られる直接注入帯電機構を用いた一様帯電を、簡易な構成で均一に行うことができ、現像剤の長期にわたる繰り返し使用においても、帯電不良を生じず良好な画像を得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の実施例1の現像剤1の、メタノール濃度に対する透過率を示したグラフである。

##### 【図2】

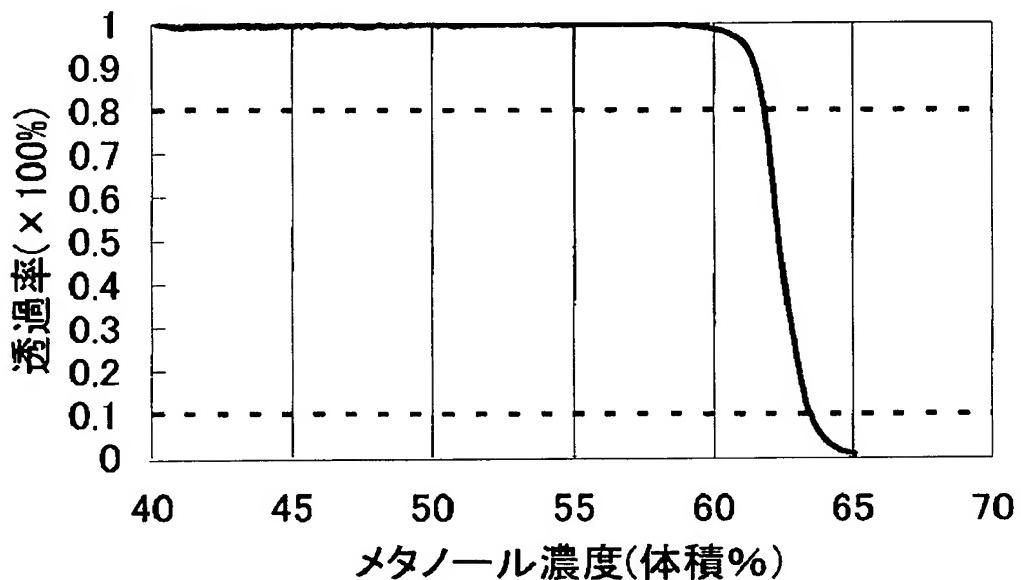
本発明で使用される画像形成装置の一例の概略図を示す。

#### 【符号の説明】

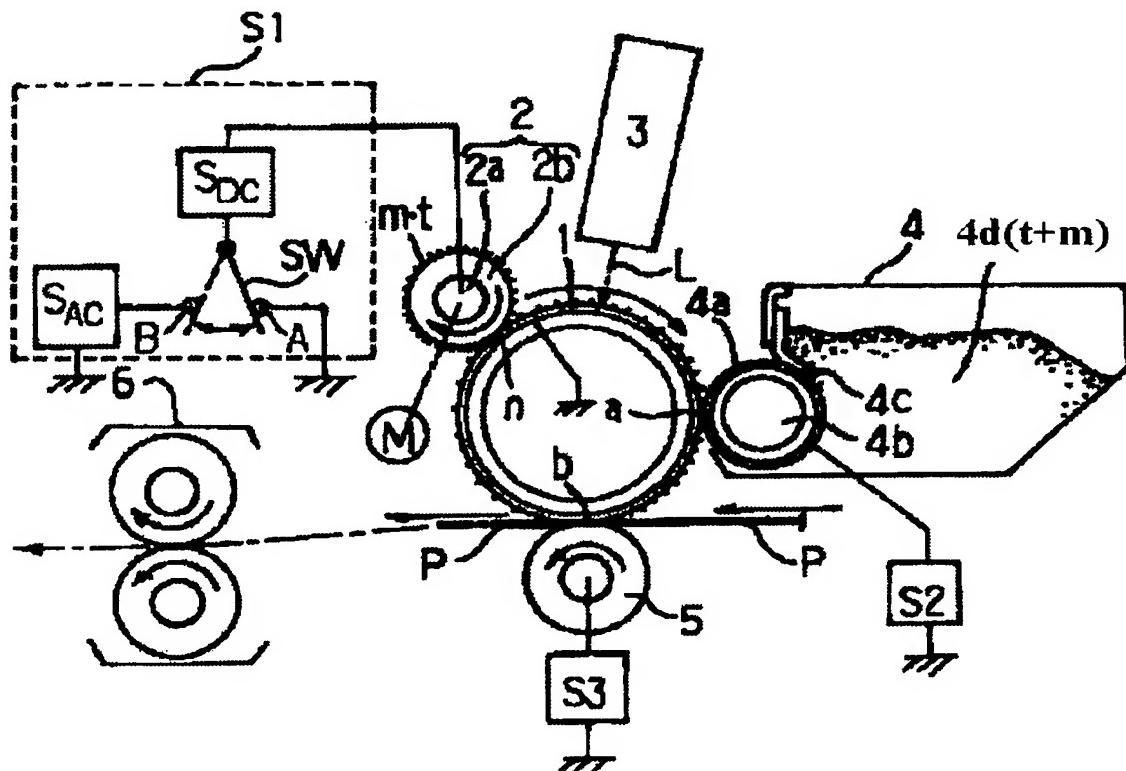
- 1 感光体
- 2 帯電ローラ
- 2 a 帯電ローラ芯金
- 2 b 可撓性層
- 3 露光器
- 4 現像装置
  - 4 a 現像スリーブ
  - 4 b マグネットロール
  - 4 c 弹性ブレード
  - 4 d トナー
- 5 転写ローラ
- 6 定着装置
- S 1 帯電部材用電源
- S 2 現像用電源
- S 3 転写用電源

【書類名】 図面

【図1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 現像剤の長期にわたる繰り返し使用においても、帯電不良を生じず良好な画像を得られる現像剤を提供することにある。

【解決手段】 結着樹脂及び着色剤を少なくとも含有するトナー粒子と、無機微粉末と導電性微粉末とを少なくとも有する現像剤において、

該導電性微粉末粒径D<sub>a</sub>と無機微粉末の粒径D<sub>b</sub>が下記式（1）を満足し、

$$D_a \geq 10 D_b \quad (1)$$

導電性微粉末の遊離率aと無機微粉末の遊離率bとが

遊離率b < 遊離率a

を満足することを特徴とする。

【選択図】 なし

特願2002-266197

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
氏 名 キヤノン株式会社